

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-194391

(P2002-194391A)

(43) 公開日 平成14年7月10日 (2002. 7. 10)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 1 1 D 3/12

C 1 1 D 3/12

4 H 0 0 3

3/37

3/37

10/02

10/02

審査請求 未請求 請求項の数 1 書面 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2000-404589(P2000-404589)

(22) 出願日 平成12年12月26日 (2000. 12. 26)

(71) 出願人 000006769

ライオン株式会社

東京都墨田区本所 1 丁目 3 番 7 号

(72) 発明者 永田 聡

東京都墨田区本所 1 丁目 3 番 7 号 ライオン株式会社内

(72) 発明者 斉藤 純一

東京都墨田区本所 1 丁目 3 番 7 号 ライオン株式会社内

(72) 発明者 南部 浩司

東京都墨田区本所 1 丁目 3 番 7 号 ライオン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 洗浄剤組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 洗濯され、使い込まれた衣類等に対しても優れた風合いを付与できる洗浄剤組成物を提供。

【解決手段】 界面活性剤及び水不溶性水膨潤性の有機物と、粘土鉱物、アルキレンテレフタレート及び／またはアルキレンイソフタレート単位とポリオキシアルキレン単位を基本骨格とする高分子化合物、シリコン誘導体から選ばれる成分を含有する洗浄剤組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】界面活性剤、水不溶性水膨潤性の有機物及び下記 A)～C) から選ばれる少なくとも 1 種の成分を含有することを特徴とする洗浄剤組成物。

A) 粘土鉱物及び／または有機処理粘土鉱物

B) アルキレンテレフタレート及び／またはアルキレンイソフタレート単位とポリオキシアルキレン単位を基本骨格とする高分子化合物

C) シリコーン誘導体

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、洗浄剤組成物に関し、特に洗濯・乾燥後の衣類等の風合いに優れた組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から洗濯・乾燥後の衣類等の風合いを改善するため、数多くの提案がある。例えば、衣類等に柔軟効果を付与することを目的に、スメクタイト、ベントナイト、カオリナイト等の粘土鉱物を洗浄剤組成物に配合する例が開示されている（特開昭 57-202394 号公報、特開昭 60-262899 号公報、特開昭 61-130398 号公報、特開昭 61-176699 号公報、特開昭 61-213298 号公報、特開平 1-98697 号公報、特開平 1-65199 号公報、）。

また、特定のカチオン性界面活性剤とベントナイトとを有機バインダーで造粒してなる添加剤により衣類等に柔軟性を付与する提案もある（特開平 01-153798 号公報）。これらはいずれも新品ないしは使い始めの衣類等に対する柔軟付与効果に優れているが、日常の使用において何回も繰り返し洗濯された、かなり使い込まれた衣類等に対する風合い改善効果に対しては未だ不十分であった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記事情に鑑みてなされたもので、何回も洗濯され、使い込まれた衣類等に対しても優れた風合いを付与することの出来る洗浄剤組成物を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究の結果、洗濯・乾燥後の衣類等の風合い改善に関し、水不溶性水膨潤性の有機物が特定の成分の効果を増強させることを見出し、本発明を完成した。即ち、本発明は、界面活性剤、水不溶性水膨潤性の有機物及び下記 A)～C) から選ばれる少なくとも 1 種の成分を含有することを特徴とする洗浄剤組成物である。

A) 粘土鉱物及び／または有機処理粘土鉱物

B) アルキレンテレフタレート及び／またはアルキレンイソフタレート単位とポリオキシアルキレン単位を基本骨格とする高分子化合物

C) シリコーン誘導体

【0005】

【発明の実施の形態】以下、本発明についてさらに詳細に説明する。前記界面活性剤の配合量は、10～60 質量%、好ましくは、15～50 質量%である。前記水不溶性水膨潤性の有機物の配合量は、0.5～30 質量%、好ましくは、1～20 質量%、特に、3～10 質量%とすると好適である。前記 A)～C) から選ばれる少なくとも 1 種の成分の配合量は、0.1～30 質量%、好ましくは、1～20 質量%、特に、3～10 質量%とすると好適である。前記成分の配合量が前記下限値未満では、十分な効果が得られないことがあり、また、前記上限値を越えると、効果が飽和することがある。

【0006】本発明に用いられる界面活性剤としては、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤等が挙げられる。アニオン界面活性剤の具体例としては、以下のものが例示できる。

(1) 炭素数 8～16 のアルキル基を有する直鎖アルキルベンゼンスルホン酸またはその塩。

(2) 炭素数 10～20 の α -オレフィンスルホン酸またはその塩。

(3) 下記化 1 で表される α -スルホ脂肪酸アルキルエステルまたはその塩。

【化 1】



(式中、R：炭素数 8～20 のアルキル基またはアルケニル基、

Y：炭素数 1～3 のアルキル基または対イオン、Z：対イオン、を表す。)

(4) 炭素数 10～20 のアルキル硫酸エステルまたはその塩。

(5) 炭素数 10～20 の直鎖または分岐鎖のアルキル基もしくはアルケニル基を有し、平均 0.5～8 モルのエチレンオキシドを付加したアルキルエーテル硫酸エステルまたはその塩。

(6) 炭素数 10～20 の飽和または不飽和脂肪酸塩。前記のアニオン界面活性剤における対イオンとしては、通常ナトリウムやカリウムなどのアルカリ金属塩が好適である。

【0007】前記ノニオン界面活性剤の具体例としては、以下のものが例示できる。

(1) 炭素数 10～20 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基もしくはアルケニル基を有し、エチレンオキシドを付加したポリオキシエチレンアルキルエーテル又はポリオキシエチレンアルケニルエーテル。

(2) 炭素数 10～20 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基もしくはアルケニル基を有し、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドを付加したポリオキシエチレンポ

10

20

30

50

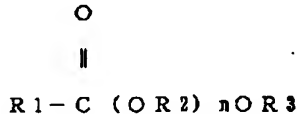
リオキシプロピレンアルキルエーテル又はポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルケニルエーテル。

(3) 平均炭素数 10～20 の脂肪酸アルカノールアミド。

(4) 平均炭素数 10～20 のアルキルアミンオキサイド。

(5) 下記化 2 で表される脂肪酸エステル型ノニオン界面活性剤。

【化 2】



(式中、R1 は炭素数 5～21、好ましくは炭素数 9～17 のアルキル基またはアルケニル基、R2 は炭素数 2～4 であり、エチレンオキサイドが単独で、またはエチレンオキサイドおよびプロピレンオキサイドが混合して付加して OR2 を構成することが好ましい、R3 は炭素数 1～4 のアルキル基、好ましくは炭素数 1～2 のアルキル基、n は OR2 の平均付加モル数を示し、5～30 の数、好ましくは 5～20 の数、を示す。)

(6) 糖残基が、グルコース、ガラクトース、キシロース、マンノース、リキソース、アラビノース等の単糖、あるいはマルトース、キシロピオース、ラクトース、スクロース等の多糖である糖脂肪酸エステル系界面活性剤。

(7) 下記化 3 で示されるアルキルグリコシド

【化 3】



(式中、z は炭素数 5～6 の還元糖に由来する残基、R1 はアルキル基、アルケニル基、ヒドロキシアルキル基、ヒドロキシアルキルフェニル基またはそれらの混合物であり、アルキル基またはアルケニル基の炭素数が 8～20 のもの、R2 は炭素数 2～4 のアルキレン基、y は 0～30 の数、x は 1.0～1.42 の数、を示す。)

(8) ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル

【0008】前記カチオン界面活性剤の具体例としては、ジアルキル型 4 級アンモニウム塩、モノアルキル型 4 級アンモニウム塩等があげられる。前記両性界面活性剤としては、カルボキシベタイン、スルホベタイン等があげられる。なお、本発明における界面活性剤は、通常単独又は二種以上を組み合わせる。

【0009】本発明に用いられる前記水不溶性水膨潤性の有機物は、吸水して膨潤するが、水には溶解しない有機物で、好ましくは、該有機物の質量の 1.5 倍以上の吸水率を有するものである。水不溶性水膨潤性の有機物の具体例としては、内部架橋 CMC-Na、CMC-Ca、粉末セルロース、結晶性セルロース、架橋ポリアクリル酸および/またはその塩、アルギン酸ナトリウム、

キトサン、ヒドロキシプロピルセルロース、トウモロコシデンプン、米デンプン、ジャガイモデンプンまたはそれらの混合物、部分アルファ化デンプン、セルロースエーテル、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、マレイン酸）のホモポリマーおよびコポリマー、並びに共重合し得るビニル化合物（例えばビニルエーテル、アクリルアミドおよびエチレン）、微結晶セルロース、内部架橋ポリビニルピロリドン、デンプングリコール酸ナトリウムがあげられ、特に、粉末セルロース、結晶性セルロースが好ましい。粉末セルロースの具体例としては、

10

20

【0010】本発明で用いられる下記 A)～C) から選ばれる少なくとも 1 種の成分について、以下詳細に説明する。

A) 粘土鉱物及び/または有機処理粘土鉱物

B) アルキレンテレフタレート及び/またはアルキレンイソフタレート単位とポリオキシアルキレン単位を基本骨格とする高分子化合物

C) シリコーン誘導体

これらのなかで、A) 粘土鉱物、有機処理粘土鉱物が好ましく、特に粘土鉱物が好ましい。

30

【0011】本発明に用いられる前記 A) 成分である粘土鉱物の具体例としては、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト、ソーコナイト、スチーブンスサイト等のスメクタイトおよび膨潤性の雲母などがあげられる。これらの粘土鉱物は層間に水分子を伴った交換性のイオンを有しており、有機複合体を形成する、膨潤能を有するなどのほかの粘土鉱物とは異なった性質を示す。特に、スメクタイト群に属し、その結晶構造がジオクタヘドラル型 3 層構造又はトリオクタヘドラル型 3 層構造をとるものが好ましく使用することができる。このような粘土鉱物は、劈開性を有し、層状構造をしている。本発明で好ましく使用できる粘土鉱物の具体例には、例えば、ジオクタヘドラル型 3 層構造をとる粘土鉱物として、モンモリロナイト、ノントロナイト、バイデライト、パイロフィライトなどが挙げられる。トリオクタヘドラル型 3 層構造をとる粘土鉱物として、サポナイト、ヘクトライト、スチーブンスサイト、タルクなどが挙げられる。これらの粘土鉱物は、一般に天然に産出されたもの、人工的に水熱合成されたものの両方があるが特に限定されない。このような粘土鉱物は、X 線分析で 10～20 Å に検出される粘土の層の

40

50

拡がりに由来するピークと4~5 Åに検出される粘土の3層構造に由来するピークが発達したものであれば、特に制限なく使用することができる。また、粘土鉱物は、特に天然物の場合、クォーツ、クリストバライト、カルサイト、オパール、長石などの不純物を多く含有することがあり、これら不純物が多いものは本発明には好適ではなく、純度として少なくとも60%、更に好ましくは70%以上以上、最良のものとしては100%のものを使用することが好ましい。特に好ましく使用することのできる粘土鉱物としては、Na型モンモリロナイト、Ca型モンモリロナイト、活性化ベントナイト(Na/Ca型モンモリロナイト)、Na型ヘクトライト、Ca型ヘクトライトである。

【0012】このようなスメクタイトのうち、天然より産出されるものとして、例えば、モンモリロナイトを含有する物としては、クニミネ工業(株)社から、クニピアG及びクニピアF、アメリカンコロイド社からウエスタンボンド、ドレッサーミネラルズ社からのイエローストーンなどが、サポナイトを含有する物としては、バンダービルド社からビーガムT、ビーガムHV、ビーガムF及びビーガムKなどが、また、ヘクトライトを含有するものとしては、アメリカンコロイド社からヘクタブライトAW、ヘクタブライト200及びベントンEW、ナショナルリード社からマカロイドなどが市販されている。また、合成スメクタイトも各種販売されており、水澤化学工業(株)社からイオナイトH、コープケミカル(株)社からSWN、SAN、ラポルテインダストリー社からラポナイトなどが市販されている。

【0013】膨潤性の雲母としては、コープケミカル(株)社製の膨潤性合成雲母MEシリーズ、トピー工業(株)社製のナトリウム四ケイ素雲母(商品名、DPMおよびDMクリーン)などが挙げられる。また、本発明の粘土鉱物の原料としては酸性白土のアルカリ処理物も用いることが出来る。酸性白土は、通常1質量%

(以下、%と略称する)水溶液分散液のpHが5~6以下、膨潤度が10mL/2g以下、SiO₂とAl₂O₃の含有量がモル比でSiO₂/Al₂O₃=6~10のものである。この様なものとしては、新潟県中条、小戸、上赤谷、糸魚川産の酸性白土、山形県水澤産、川崎、松根、上赤谷、三川、青梅、上砂見産の酸性白土などの他、これらの酸性白土と類似の性質を示す英国産のFuller's earth、米国産のFlorida earth、ドイツ産のWarkel erdeなどが挙げられる。酸性白土中に存在する交換性の陽イオンとしてはナトリウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、鉄イオンなどがある。これらの酸性白土はアルカリ処理することにより、上記の粘土鉱物と同様に扱うことが出来る。

【0014】粘土鉱物は、洗剤組成物中に、好ましくは0.1~30質量%、更に好ましくは1~20質量%、

特に好ましくは3~10質量%で含有される。この量が0.1質量%未満では、性能を十分に発現しない。一方、30質量%を超えると性能が飽和に達するため、経済上好ましくない。

【0015】本発明で用いられるA)成分の有機処理粘土鉱物は、陽荷電窒素原子を含有する界面活性剤を粘土鉱物の結晶層間にインターカレーションされたものである。このような有機処理粘土鉱物は、市場において入手可能なものである。また、このように粘土鉱物の結晶層間に陽荷電窒素原子を含有する界面活性剤をインターカレーションする方法としては、例えば、粘土鉱物を水中に微分散後、この中に陽荷電窒素原子を含有する界面活性剤を添加し、粘土鉱物の結晶層間に存在するアルカリ金属イオン又はアルカリ土類金属イオンとイオン交換反応させ(インターカレーション)した後、副生成した塩を水洗、濾過によって除去し、濾過ケーキを乾燥する方法が好適なものとして挙げることができる。ここで使用される粘土鉱物としては、前記A)粘土鉱物で記載したスメクタイト群に属するものが好適に用いられる。また、陽荷電窒素原子を含有する界面活性剤としては、分子中に陽荷電窒素原子を含有するものであれば、各種の界面活性剤を制限なく広範に使用することができる。このような界面活性剤の好ましいものとしては、例えば、以下のものを例示することができる。

【0016】(1)カチオン界面活性剤

1)ジ長鎖アルキルジ短鎖アルキル型4級アンモニウム塩

具体的には、ジステアリルジメチルアンモニウム塩や、ジ水添牛脂アルキルジメチルアンモニウム塩、ジ水添牛脂アルキルベンゼンジメチルアンモニウム塩、ジステアリルメチルベンジルアンモニウム塩、ジステアリルメチルヒドロキシエチルアンモニウム塩、ジステアリルメチルヒドロキシプロピルアンモニウム塩、ジステアリルジヒドロキシエチルアンモニウム塩、ジオレイルジメチルアンモニウム塩、ジコナッツアルキルジメチルアンモニウム塩などが挙げられる。また、これらカチオンの対イオンとしては、塩素、臭素イオンやメチル硫酸イオン等が挙げられる。

【0017】2)モノ長鎖アルキルトリ短鎖アルキル型4級アンモニウム塩

具体的には、ラウリルトリメチルアンモニウム塩や、ステアリルトリメチルアンモニウム塩、水添牛脂アルキルトリメチルアンモニウム塩、水添牛脂アルキルベンゼンジメチルアンモニウム塩、ステアリルジメチルベンジルアンモニウム塩、ステアリルジメチルヒドロキシエチルアンモニウム塩、ステアリルジメチルヒドロキシプロピルアンモニウム塩、ステアリルトリヒドロキシエチルアンモニウム塩、オレイルトリメチルアンモニウム塩、コナッツアルキルトリメチルアンモニウム塩などが挙げられる。これらカチオンの対イオンとしては、塩素、臭素

イオンやメチル硫酸イオン等が挙げられる。

【0018】3) テトラ短鎖アルキル型4級アンモニウム塩

具体的には、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムヒドロキサイド、テトラブチルアンモニウムヒドロゲンサルフェート、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキサイド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリブチルアンモニウムブロマイド、ベンジルトリブチルアンモニウムクロライド、トリメチルフェニルアンモニウムクロライドなどが挙げられる。

【0019】4) トリ長鎖アルキルモノ短鎖アルキル型4級アンモニウム塩 $[R_1R_2R_3R_4N]^+ \cdot X^-$

(式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は通常、炭素数が12~26、好ましくは14~18のアルキル基を示す。 R_4 は通常、炭素数が1~4、好ましくは1~2アルキル基、ベンジル基、通常、炭素数が2~4、好ましくは2~3のヒドロキシアルキル基又はポリオキシアルキレン基を示す。 X は、ハロゲン、 CH_3SO_4 、 $C_2H_5SO_4$ 、 $1/2SO_4$ 、 OH 、 HSO_4 、 CH_3CO_2 又は $CH_3-C_6H_4-SO_3$ を示す。)

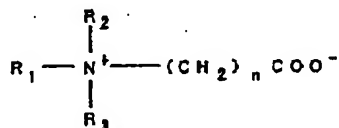
トリ長鎖アルキルモノ短鎖アルキル型4級アンモニウム塩としては、具体的には、トリラウリルメチルアンモニウムクロライド、トリステアリルメチルアンモニウムクロライド、トリオレイルメチルアンモニウムクロライド、トリココナッツアルキルメチルアンモニウムクロライドなどが挙げられる。

(2) 両性界面活性剤

1) 以下の式で示されるベタイン類

【0020】

【化3】

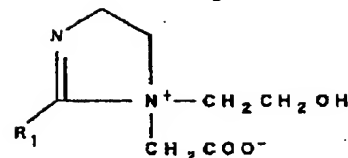


(式中、 R_1 は通常、炭素数が12~18、好ましくは12~16のアルキル基である。 R_2 及び R_3 は、それぞれ、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 CH_2COOH 等である。 n は、1~3の整数を示す。)

【0021】前記ベタイン類の具体例としては、ラウリン酸アミドプロピルベタインや、ステアリン酸アミドエチルベタイン等が挙げられる。

【0022】2) 以下の式で示されるイミダゾリン誘導体類

【化4】



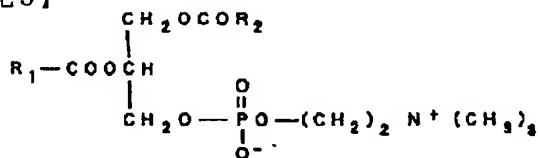
(式中、 R_1 は通常、炭素数が12~18、好ましくは12~16のアルキル基である。)

【0023】前記イミダゾリン誘導体類の具体例としては、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインや、N-ヤシ油脂脂肪酸アシル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルエチレンジアミンナトリウム等が挙げられる。

【0024】3) リン酸塩型リン酸塩型としては、以下の式で示されるレシチン (ホスファチジルコリン) が好ましいものとして挙げられる。

【0025】

【化5】



(式中、 R_1 及び R_2 は通常、炭素数が14~22、好ましくは14~18のアルキル基である。)

【0026】なお、陽荷電窒素原子を含有する界面活性剤は、高温で処理すると、変質する。例えば、80℃以上では、得られる洗剤中には陽荷電窒素原子を含有する界面活性剤は、インターカレーションにより粘土鉱物の結晶層間に存在していても、カチオン臭、アンモニア臭を発生しながら分解して、他の化合物に変化する。従って、製造工程で80℃以上で処理する方法、例えば、この化合物を含有するスラリーを80℃以上で噴霧乾燥のような工程は避けなければならない。上記有機処理粘土鉱物は、洗剤組成物中に、好ましくは0.1~30質量%、更に好ましくは1~20質量%、特に好ましくは3~10質量%で含有される。この量が0.1質量%未満では、性能を十分に発現しない。一方、30質量%を超えると性能が飽和に達するため、経済上好ましくない。

【0027】本発明で用いられるB) アルキレンテレフタレート及び/またはアルキレンイソフタレート単位とポリオキシアルキレン単位を基本骨格とする高分子化合物は、アルキレンアルキレンテレフタレート及び/またはアルキレンイソフタレート単位とポリオキシアルキレンテレフタレート単位を基本単位として、ランダムまたはブロックで重合した高分子化合物であり、アルキレンテレフタレートとしてはエチレンテレフタレート、プロピレンテレフタレート、ブチレンテレフタレート及びこれらの混合物が挙げられ、中でもエチレンテレフタレートが好ましい。アルキレンイソフタレートとしてはエチ

レンイソフタレート、プロピレンイソフタレート、ブチレンイソフタレート及びこれらの混合物が挙げられ、中でもエチレンイソフタレートが好ましい。アルキレンテレフタレートとアルキレンイソフタレートはランダム共重合したものでもブロック共重合したものでもよい。ポリオキシアルキレンとしては、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン等が挙げられる。また、水への溶解分散性を向上させるために、一部スルホン酸基を導入した高分子化合物を用いることもできる。

【0028】前記高分子化合物の質量平均分子量は特に限定されないが、500～1,000,000のものが好ましく、特に500～20,000のものが好ましい。前記高分子化合物の製造方法は、各種の文献、教科書及び特許等に開示されており、例えば、Journal of Polymer Science, 第3巻, 609～630ページ(1948年)、Journal of Polymer Science, 第8巻, 1～22ページ(1951年)、特開昭61-218699号公報記載の方法を用いてもよく、それ以外の方法を用いて製造してもよい。前記高分子化合物のうち、好ましくは、商品名SRC-1やTexCare4291(クラリアント社製)として市販されているものを挙げられる。前記高分子化合物は、洗剤組成物中に、好ましくは0.1～30質量%、更に好ましくは1～20質量%、特に好ましくは3～10質量%で含有される。この量が0.1質量%未満では、性能を十分に発現しない。一方、30質量%を超えると性能が飽和に達するため、経済上好ましくない。

【0029】本発明に用いられるC)シリコーン誘導体としては、ポリエーテル変性シリコーン、アミノ変性シリコーン、カチオン変性シリコーンが好ましい。ポリエーテル変性シリコーンの具体例としては、Polon SR-Conc(信越シリコーン製)が挙げられる。前記シリコーン誘導体は、洗剤組成物中に、0.1～30質量%、好ましくは1～20質量%、特に3～10質量%とすると好適である。この量が0.1質量%未満では、性能を十分に発現しない。一方、30質量%を超えると性能が飽和に達するため、経済上好ましくない。

【0030】本発明において、以下のビルダーを配合することが好ましい。本発明に用いられるビルダーとしては、無機及び有機ビルダーがあげられる。無機ビルダーとしては、たとえば、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、セスキ炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、結晶性層状珪酸ナトリウム、非結晶性層状珪酸ナトリウムなどのアルカリ性塩、硫酸ナトリウム等の中性塩、オルソリン酸塩、ピロリン酸塩、トリポリリン酸塩、メタリン酸塩、ヘキサメタリン酸塩、フィチン酸塩等のリン酸塩、一般式： $x_1(M_2O) \cdot Al_2O_3 \cdot y_1(SiO_2) \cdot w_1(H_2O)$ (式中、Mはナト

リウム、カリウム等のアルカリ金属原子、 x_1, y_1 および w_1 は各成分のモル数を示し、一般的には、 x_1 は0.7～1.5の数、 y_1 は0.8～6の数、 w_1 は任意の正数を示す)で表される結晶性アルミノ珪酸塩、一般式： $x_2(M_2O) \cdot Al_2O_3 \cdot y_2(SiO_2) \cdot w_2(H_2O)$ (式中、Mはナトリウム、カリウム等のアルカリ金属原子、 x_2, y_2 および w_2 は各成分のモル数を示し、一般的には、 x_2 は0.7～1.2の数、 y_2 は1.6～2.8の数、 w_2 は0または任意の正数を示す)で表される無定形アルミノ珪酸塩、 $x_3(N_2O) \cdot Al_2O_3 \cdot y_3(SiO_2) \cdot z_3(P_2O_5) \cdot w_3(H_2O)$ (式中、Mはナトリウム、カリウム等のアルカリ金属原子、 x_3, y_3, z_3 および w_3 は各成分のモル数を示し、一般的には、 x_3 は0.2～1.1の数、 y_3 は0.2～4.0の数、 z_3 は0.001～0.8、 w_3 は0または任意の正数を示す)で表される無定形アルミノ珪酸塩等があげられる。前記無機ビルダーの中では、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、珪酸ナトリウム、結晶性層状珪酸ナトリウム、アルミノ珪酸ナトリウムが好ましい。

【0031】前記有機ビルダーとしては、たとえば、ニトリロトリ酢酸塩、エチレンジアミンテトラ酢酸塩、β-アラニンジ酢酸塩、アスパラギン酸ジ酢酸塩、メチルグリシンジ酢酸塩、イミノジコハク酸塩等のアミノカルボン酸塩；セリンジ酢酸塩、ヒドロキシイミノジコハク酸塩、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸塩、ジヒドロキシエチルグリシン塩等のヒドロキシアミノカルボン酸塩；ヒドロキシ酢酸塩、酒石酸塩、クエン酸塩、グルコン酸塩等のヒドロキシカルボン酸塩；ピロメリット酸塩、ベンゾポリカルボン酸塩、シクロペンタンテトラカルボン酸塩等のシクロカルボン酸塩；カルボキシメチルタルトロン酸、カルボキシメチルオキシサクシネート、オキシジサクシネート、酒石酸モノまたはジサクシネート等のエーテルカルボン酸塩；ポリアクリル酸、アクリル酸-アリルアルコール共重合体、水溶性アクリル酸-マレイン酸共重合体、ヒドロキシアクリル酸重合体、多糖類-アクリル酸共重合体等のアクリル酸重合体および共重合体；マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、テトラメチレン1,2-ジカルボン酸、コハク酸、アスパラギン酸等の重合体または共重合体；デンプン、セルロース、アミロース、ペクチン等の多糖類酸化物やカルボキシメチルセルロース等の多糖類；ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の非解離高分子化合物等があげられる。これらの有機ビルダーの中では、クエン酸塩、アミノカルボン酸塩、ポリアクリル酸塩、および水溶性アクリル酸-マレイン酸共重合体、が好ましい。前記ビルダーは、通常、単独又は2種以上を混合して用いられる。前記ビルダーの量は、十分な洗浄性を付与するために洗剤組成物中に好ましくは、5～60質量%、特に好ましくは10～50質

量%含まれるように配合することが望ましい。

【0032】本発明の洗浄剤組成物には、前記配合成分の他、通常洗剤に配合されている以下のような成分を配合することができる。

(1) 蛍光剤として、ビス(トリアジニルアミノ)スチルベンジスルホン酸誘導体、ビス(スルホスチリル)ビフェニル塩[チノパールCBS-X]など。

(2) 酵素として、リパーゼ、プロテアーゼ、セルラーゼ、アミラーゼなど。

(3) 漂白剤として、過炭酸塩、過硼酸塩など。

(4) 漂白活性化剤として、炭素数11~19のアルカノイルオキシベンゼンスルホン酸/塩、炭素数8~19のアルカノイルオキシ安息香酸/塩など。

(5) 表面改質剤として、微粉炭酸カルシウム、微粉ゼオライト、顆粒ゼオライト、ポリエチレングリコールなど。

(6) 再汚染防止剤として、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース誘導体など。

(7) 多孔質吸油剤として、非晶質無水珪酸、珪酸カルシウムなど。

(8) 油ゲル化剤として、12-ヒドロキシステアリン酸、金属石鹸など。

(9) 還元剤として、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウムなど。

(10) すすぎ剤として、シリコーン油など。

(11) 香料

例えば、特願2000-346626号公報に記載の香料組成物など。

【0033】本発明において、洗浄剤組成物の剤型は、限定されないが、好ましくは、粒状、タブレットやブリケットなどの特定形状に成形した組成物、1回使用量の粒状洗剤を水溶性のフィルムないしシートに個別包装した分包型組成物又は、高分子基体でドウ状や粒状の組成物を成形したシート状の組成物である。

【0034】本発明において、粒状洗浄剤組成物の場合、嵩密度は、 $0.3 \sim 1.2 \text{ g/cm}^3$ 、好ましくは、 $0.6 \sim 1.2 \text{ g/cm}^3$ 、特に、 $0.7 \sim 1 \text{ g/cm}^3$ とすると好適である。粒子径は、 $100 \sim 3000 \mu\text{m}$ 、好ましくは、 $200 \sim 2000 \mu\text{m}$ 、特に、 $300 \sim 1500 \mu\text{m}$ の範囲とすると好適である。平均粒子径は、 $200 \sim 1500 \mu\text{m}$ 、好ましくは、 $300 \sim 1200 \mu\text{m}$ 、特に、 $350 \sim 1000 \mu\text{m}$ とすると好適である。粒状洗剤組成物は、捏和押出造粒法、捏和破碎造粒法、転動造粒法、攪拌造粒法等の方法で製造できる。

【0035】シート状洗浄剤組成物は、薄層の洗浄剤組成物の片面、好ましくは、両面に、水溶性基体からなるものである。該薄層の洗浄剤組成物は、ドウ状、粒状のいずれでもよいが、好ましくは、ドウ状である。シートの厚さは $0.05 \sim 5 \text{ mm}$ 、好ましくは $0.1 \sim 4 \text{ mm}$

とされる。厚さが 0.05 mm 未満であると、例えばシート状組成物を複数枚積層して容器に充填した場合に、シート状組成物を1枚ずつ容器から取り出し難くなったりする場合がある。 5 mm をこえると、使用量を調節するためにシート状組成物を破いて使用する場合に不都合である。シート状の組成物は、例えば、多段ロールを用いてドウ状の組成物を水溶性高分子フィルムで夾み、連続的にシート状に成形する方法や成形可能な高分子と成分を混合し、シート状に成形する方法などで製造できる。

【0036】水溶性基体としては、水溶性フィルム、水溶性高分子繊維からなる不織布もしくは織布、又は、水溶性フィルムと水溶性高分子繊維からなる不織布もしくは織布の積層基体が好ましい。材料の具体例としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、プラン、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリイタコン酸、ポリエチレンオキシド、ポリビニルメチレンエーテル、キサントガム、グアーガム、コラーゲン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ポリアクリル酸ソーダ、澱粉、寒天、カゼイン等が例示される。これらの材料は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。特にポリビニルアルコール或いはマレイン酸やイタコン酸で変性されたポリビニルアルコールが好ましい。水溶性基体の厚さは、 $0.005 \sim 1 \text{ mm}$ 、好ましくは、 $0.01 \sim 0.1 \text{ mm}$ 、特に、 $0.01 \sim 0.05 \text{ mm}$ とすると好適である。

【0037】タブレット洗剤組成物は、前記の粒状洗剤組成物に、崩壊剤を混合後、打錠機で圧縮成形することにより製造できる。タブレット洗剤組成物の嵩密度としては、 $0.9 \sim 1.6 \text{ g/mL}$ 、好ましくは $1.0 \sim 1.5 \text{ g/mL}$ 、さらに好ましくは $1.2 \sim 1.4 \text{ g/mL}$ である。

【0038】粒状洗剤を内包する分包型洗剤組成物は、ポリビニルアルコール、アニオン変性ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロースなどの水溶性のフィルムないしシートに、前記の方法で得た粒状洗剤組成物を個別包装したものである。例えば、特開平5-9900号公報記載の包装体が好適に使用できる。

【0039】

【発明の効果】本発明によれば、洗濯され、使い込まれた衣類等に対しても優れた風合いを付与することができる。

【0040】次に、本発明を実施例により詳しく説明するが、本発明はこれら実施例によつて限定されるものではない。

【実施例】(i) 粒状洗剤組成物の調製

【製造方法I】(洗剤種A、B、D、Eの製造方法)

10

20

30

40

50

後記表 1 に示す洗剤成分のうち、ノニオン界面活性剤、ゼオライトの一部（顆粒 A 型ゼオライトおよび微粉 A 型ゼオライト）、前記 A) ~ C) 成分の造粒物、酵素、香料、色素、過炭酸ナトリウム、漂白活性化剤造粒物を除いた各成分を用いて固形分 40 質量%の洗剤水性スラリーを調製し、このスラリーを向流式噴霧乾燥塔を用いて 230℃の温度でスプレー乾燥し、水分 3 質量%の乾燥粉を得た。なお、洗剤水性スラリー用のゼオライトは微粉 A 型ゼオライト（シルトン B、水沢化学）を使用した。これを 40℃に保温した二軸式連続ニーダー（栗本鐵工所製、KRC ニーダ # 2 型）に、ノニオン界面活性剤及び水分調整用の水と共にに入れて捏和物を得た。その後、この捏和物を押出して 1 ~ 2 cm 角のサイコロ状に細断し、顆粒 A 型ゼオライト（平均粒径 200 μm : コスモ社製）4 質量%と共に破碎造粒した。破碎機（岡田精工製、スピードミル ND-10 型）は、回転数 1500 rpm で開口径 2 mm スクリーンを用いた。得られた破碎造粒物に微粉 A 型ゼオライト（シルトン B、水沢化学）2 質量%をコートし、色素を噴霧した後、平均粒径が 500 μm になるように調整し、界面活性剤、水不溶性水膨潤性有機物を含有する粒子を調製した。これに、過炭酸ナトリウム、下記に従って調製した漂白活性化剤造粒物及び前記 A) ~ C) 成分の造粒物、更に、酵素、色素、香料を混合して粒状洗剤組成物 A、B、D 及び E を得た。なお、水不溶性水膨潤性有機物のうち、a の粉末セルロース“ARBOCEL TF30HG”（レッテンマイヤー）については、洗剤水性スラリーに配合しないで酵素等と共に混合した。

【0041】〔製造方法 I I〕（洗剤種 C の製造方法）
後記表 1 に示す洗剤成分のうち、ノニオン界面活性剤、ゼオライトの一部、前記 A) ~ C) 成分の造粒物、酵素、香料、色素を除いた各成分をレディゲミキサー（松坂技研（株）製 M-20 型）に投入し、主軸（200 rpm）とチョッパー（6000 rpm）の攪拌を開始した。それに表 1 に示した量のノニオン界面活性剤を投入し、平均粒子径 500 μm となるまで造粒した。続いてゼオライト 5 質量%をコートし、さらに酵素及び下記に従って調製した漂白活性化剤造粒物及び前記 A) ~ C) 成分の造粒物を混合した後、色素及び香料を噴霧して粒状ノニオン洗剤組成物 C を得た。なお、ゼオライトは微粉 A 型ゼオライト（シルトン B、水沢化学）を使用した。

【0042】（i i）漂白活性化剤造粒物の調製
ホソカワミクロン社製エクストルード・オーミックス EM-6 型に、漂白活性化剤である 4-デカノイルオキシ安息香酸とポリエチレングリコール（PEG）# 6000 と C14 α-オレフィンスルホン酸ナトリウム粉末品を質量比で 70/25/5 になるように混合した後投入し、混練押し出しすることにより径が 0.8 mm φ のヌードル状の押し出し品を得た。この押し出し品（60

℃）を、ホソカワミクロン社製フィッツミル DKA-3 型により、混練押し出し造粒品を導入するのと同じ方向から導入し、また助剤として微粉 A 型ゼオライト（シルトン B、水沢化学）5 質量%を同様に供給し、粉碎して平均粒径 700 μm の漂白活性化剤造粒物粒子を得た。

【0043】（i i i）前記 A) ~ C) 成分の造粒物の調製

（1）A）粘土鉱物造粒物および有機処理粘土鉱物造粒物の調製

10 A）成分である粘土鉱物または有機処理粘土鉱物に対し、回転するドラムを用いて、対粘土鉱物 10 ~ 50 質量%の硫酸マグネシウム水溶液を添加しながら混合した混合物（この時、混合後の硫酸マグネシウムの量が、対粘土鉱物 3 質量%になるように調整する）を、ホソカワミクロン社製エクストルード・オーミックス EM-6 型にて混練押し出しすることにより、径が 0.8 mm φ のヌードル状の押し出し品を得た。この押し出し品を水分が 105℃にて平衡になるまで乾燥機で乾燥する。次いでホソカワミクロン社製フィッツミル DKA-3 型により、混練押し出し造粒品を導入するのと同じ方向から導入し、また助剤として微粉 A 型ゼオライト（シルトン B、水沢化学）5 質量%を同様に供給し、粉碎して平均粒径 700 μm の粘土鉱物造粒物粒子または有機処理粘土鉱物造粒物粒子を得た。

（2）B）成分の造粒物の調製

前記（i i）の漂白活性化剤造粒物の調製において、4-デカノイルオキシ安息香酸を予め 70℃に加温して溶解した SRC1（クラリアント）に置き換えた以外は同様の方法で造粒し、平均粒径 700 μm の SRC1 造粒物粒子を得た。

（3）C）成分の造粒物の調製

前記（i i）の漂白活性化剤造粒物の調製において、4-デカノイルオキシ安息香酸を Polon SR-Conc（信越シリコン）に置き換えた以外は同様の方法で造粒し、平均粒径 700 μm のシリコン誘導体造粒物粒子を得た。

【0044】（i v）タブレット洗剤組成物の調製方法

（1）タブレットの調製

表 1 に示す洗剤成分のうち、ノニオン界面活性剤、ゼオライトの一部（顆粒 A 型ゼオライト；コート用微粉 A 型ゼオライト）、前記 A) ~ C) 成分の造粒物、水不溶性水膨潤性の有機物、過炭酸ナトリウム、漂白活性化剤造粒物、酵素、香料、色素を除いた各成分を用いて固形分 40 質量%の洗剤スラリーを調製し、このスラリーを向流式噴霧乾燥塔を用いて 230℃の条件でスプレー乾燥し、水分 3 質量%の乾燥粉を得た。なお、洗剤スラリー用のゼオライトは微粉 A 型ゼオライト（シルトン B、水沢化学）を使用した。これを 40℃に保温した二軸式連続ニーダー（栗本鐵工所製、KRC ニーダ # 2 型）に表 1 に示すノニオン界面活性剤及び水分調整用の水と共に

入れて捏和物を得た。その後、この捏和物を押し出し機で1~2cm角のサイコロ状に細断し、顆粒A型ゼオライト3質量%（平均粒径200 μ m：コスモ社製）と共に粉碎した。粉碎機（岡田精工製、スピードミルND-10型）は、回転数1000rpmで開口径2mmスクリーンを用いた。得られた顆粒は微粉A型ゼオライト（シルトンB、水沢化学）1質量%でコートし、色素を噴霧した後、必要に応じ、打錠前に篩を用いて粒度の調整を行って洗剤顆粒を得た。なお、いずれのサンプルも打錠前に400 μ m以下の微粉を5質量%に調節した。得られた洗剤顆粒の平均粒径は約900 μ mであった。

【0045】続いて洗剤顆粒と酵素を混合し、香料を噴霧した後、微粉A型ゼオライト（シルトンB、水沢化学）1質量%、A）~C）成分の造粒物（配合量は表2~7に記載）、水不溶性水膨潤性の有機物であるArbocel TF30HG（レッテンマイヤー）8質量%となるように各々加え、必要であれば炭酸ナトリウム、漂白活性化剤造粒物を更に加えてよく混合して打錠用混合物（混合粒子）を得た。打錠用混合物35gを直径44mmの打錠金型（平面の形状：丸型、側面の形状：平型ふち角）に入れ、単発打錠機（N60E：岡田精工）にて打錠用混合物の温度25℃で打錠し、成形直後のタブレット強度が下記評価方法において50Nとなるように打錠圧を調整して圧縮成形した。なお、得られたタブレットの強度は下記タブレットの強度の測定方法に従って確認した。実施例36~40についてタブレットの崩壊時間の測定をしたところ、いずれも20秒以下と良好であった。

【0046】（2）タブレット強度の測定方法
上記方法にて調製したタブレットを錠剤強度計（TD-50：岡田精工）にかけ、毎分20mmの速度で加圧アームを動かし、タブレットの直径方向に力を加えて、崩れるまでの最大応力をタブレット強度とした。

【0047】（3）タブレットの崩壊時間の測定方法
1リットルのガラスビーカーに5℃の水約800mLを入れ、目開き1cmの小型の網に載せたタブレットを静かに水中に入れ、水面より2~3cmの深さの位置に保つ。タブレットを水に浸けてから崩壊して完全に網から落下するまでに要する時間を崩壊時間とし、30秒以内を崩壊性良好と判断した。

【0048】（v）衣類等の風合い評価試験方法
市販の木綿タオル3kgを市販の高嵩密度粒状洗剤（ライオン（株）製トップ）35gを用いて全自動洗濯機愛妻号F60K1型（松下電器産業（株）製）の標準コースにより水温50℃の水道水（硬度約3°DH）で2回繰り返し洗濯したあと乾燥し、続いて、繰り返し洗濯された、使い込まれたタオルの風合いを再現するために、同じく標準コースにより約25℃の水道水で水洗いを50回繰り返し洗ったあと乾燥し、試験布とした。上記試験布3kgを表1に示す本発明の粒状洗剤組成物35g又は

タブレット洗剤組成物1錠（35g）を用いて、全自動洗濯機愛妻号F60K1型（松下電器産業（株）製）の標準コースにより水道水（水温約25℃、硬度約3°DH）で洗浄後、25℃、65%RHで十分に乾燥させ評価用タオルとした。評価用タオルの風合いを10人の専門パネラーによる判定により、「工業における官能検査ハンドブック」（日科技連官能検査委員会編、日科技連出版社刊、1963年）第300~309ページに記載されている方法に従って測定した。シェッフエ（Sch effe）の一对比較法により、比較すべき2種類の洗剤で洗った一对のタオルの風合いの間にはっきりと差があれば、ごわつかない方のタオルに+2点、ごわつく方のタオルに-2点を与え、やや差があるときにはそれぞれ+1点、-1点を与え、全く差が無ければ両者に0点を与える。こうして得た配点をコンピューターを用いて統計的に処理し、風合いの相対的な優劣順位をつけた。結果を表2~表7に示す。

【0049】<使用原料>

LAS-K：C10~13直鎖アルキルベンゼンスルホン酸カリウム

LAS-Na：C10~13直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム

AOS-K：C14~18 α -オレフィンスルホン酸カリウム

α -SF-Na：C14~16 α -スルホ脂肪酸メチルエステルナトリウム

AS-Na：C12~14アルキル硫酸ナトリウム

ノニオンA：ダイアドール13（三菱化学）の酸化エチレン25モル付加体

30 ノニオンB：ダイアドール13（三菱化学）の酸化エチレン10モル付加体

ノニオンC：ダイアドール13（三菱化学）の酸化エチレン15モル付加体

石鹼：C12~18脂肪酸ナトリウム

ゼオライト：4A型ゼオライト

高分子ビルダー：アクリル酸/マレイン酸共重合体のナトリウム塩（水溶性）、商品名ソカランCP7（BAS F）

炭酸カリウム：試薬グレード

40 炭酸ナトリウム：軽灰（旭硝子）

珪酸ナトリウム：JIS1号珪酸ナトリウム

亜硫酸ナトリウム：試薬グレード

非晶質シリカ：トクシールN（徳山曹達）

蛍光増白剤A：チノパールCBS-X（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ）

蛍光増白剤B：チノパールAMS-GX（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ）

酵素A：カンナーゼ12T（ノボノルディスク）

50 酵素B：リポラーゼ ウルトラ50T（ノボノルディスク）

酵素C：エバラーゼ8T（ノボノルディスク）
 過炭酸ナトリウム：SPC-D（三菱ガス化学）
 漂白活性化剤造粒物：前記（ii）漂白活性化剤造粒物の調製に示す漂白活性化剤造粒物
 色素：群青（大日精化工業）
 香料組成物A：特願2000-346626号公報の表11～18に記載の香料組成物A
 香料組成物B：特願2000-346626号公報の表11～18に記載の香料組成物B
 香料組成物C：特願2000-346626号公報の表11～18に記載の香料組成物C
 香料組成物D：特願2000-346626号公報の表11～18に記載の香料組成物D
 A）成分：
 ア：クミピアF（クニミネ工業）
 イ：有機処理粘土鉱物“ニューエスベンD”（豊順洋行）
 B）成分
 ウ：SRC1（クラリアント）
 C）成分

*エ：Polon SR-Conc（信越シリコン）
 水不溶性水膨潤性の有機物；
 a：粉末セルロース“ARBOCEL TF30HG”（レッテンマイヤー）
 b：粉末セルロース“KCフロック400G”（日本製紙）
 c：粉末セルロース“ARBOCEL BE600/30”（レッテンマイヤー）
 d：粉末セルロース“ARBOCEL FD600/30”（レッテンマイヤー）
 e：粉末セルロース“ARBOCEL BE00”（レッテンマイヤー）
 f：粉末セルロース“ARBOCEL BC200”（レッテンマイヤー）
 g：粉末セルロース“ARBOCEL PWC500”（レッテンマイヤー）
 h：結晶性セルロース“アビセルPH-101”（旭化成工業）
 【0050】
 【表1】

洗剤組成：合計100質量%

成分	洗剤種	A	B	C	D	E
LAS-K		16	15	-	-	8
LAS-Na		-	-	-	22	-
AOS-K		13	11	-	-	1
α-SF-Na		1	1	-	-	11
AS-Na		-	-	-	4	-
ノニオンA		4	3	-	-	-
ノニオンB		-	-	25	7	4
ノニオンC		-	-	-	-	-
石鹼		1	1	1	4	8
ゼオライト		18	19	25	22	15
炭酸カリウム		11	10	-	-	10
珪酸ナトリウム		3	4	-	4	4
炭酸ナトリウム		残部	残部	残部	残部	残部
非晶質シリカ		-	-	4	-	-
高分子ビルダー		1	-	-	2	4
亜硫酸ナトリウム		1	-	1	1	1
蛍光増白剤A		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
蛍光増白剤B		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
過炭酸ナトリウム		-	4	-	3	-
漂白活性化剤造粒物		-	2	-	1	-
酵素A		0.5	-	0.5	-	-
酵素B		0.1	0.1	0.1	-	0.1
酵素C		-	0.5	-	0.6	0.5
香料組成物A		-	-	0.2	-	-
香料組成物B		0.2	-	-	-	-
香料組成物C		-	0.2	-	-	0.2
香料組成物D		-	-	-	0.2	-
色素		0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
水分		9	8	7	8	8
A)～C)成分の造粒物		物質及び含有量は表2～表7を参照				
水不溶性水膨潤性の有機物		物質及び含有量は表2～表7を参照				

粒状洗剤組成物の評価結果 1

		洗剤種	A)成分の造粒物		水不溶性水膨潤性の有機物		風合い評価	
			種類	配合量 (質量%)	種類	配合量 (質量%)	α 値	1)
実施例	1	A	ア	5	a	1	-0.09	*
	2	A	ア	5	a	5	+0.37	*
	3	A	ア	5	a	7	+0.54	*
	4	A	ア	5	a	10	+0.66	*
	5	A	ア	10	a	5	+0.63	*
比較例	6	A	-	0	-	0	-1.43	
	7	A	ア	5	-	0	-0.69	

1) * 印は95%信頼限界で比較例6及び7に対して有意差があるものを示す
(信頼区間=0.36)。

【0052】

* * 【表3】

粒状洗剤組成物の評価結果 2

		洗剤種	A)成分の造粒物		水不溶性水膨潤性の有機物		風合い評価	
			種類	配合量 (質量%)	種類	配合量 (質量%)	α 値	1)
実施例	8	A	ア	3	a	3	+0.03	*
	9	A	ア	7	a	3	+0.37	*
	10	A	ア	10	a	3	+0.51	*
	11	A	ア	10	a	7	+0.63	*
	12	A	ア	10	a	10	+0.63	*
	13	A	-	0	-	0	-1.54	
比較例	14	A	-	0	a	5	-0.63	

1) * 印は95%信頼限界で比較例13及び14に対して有意差があるものを示す
(信頼区間=0.38)。

【0053】

※ ※ 【表4】

粒状洗剤組成物の評価結果 3

		洗剤種	A)～C)成分 の造粒物		水不溶性水膨潤性の有機物		風合い評価	
			種類	配合量 (質量%)	種類	配合量 (質量%)	α 値	1)
実施例	15	A	ア	5	b	1	+0.43	*
	16	A	イ	5	b	1	+0.43	*
	17	A	ウ	5	b	1	+0.20	*
	18	A	エ	5	b	1	+0.06	*
	19	B	イ	5	c	1	+0.43	*
	20	B	-	0	-	0	-1.03	
比較例	21	B	-	0	c	1	-0.51	

1) * 印は95%信頼限界で比較例20及び21に対して有意差があるものを示す
(信頼区間=0.52)。

【0054】

★ ★ 【表5】

粒状洗剤組成物の評価結果 4

		洗剤種	A)成分の造粒物		水不溶性水膨潤性の有機物		風合い評価	
			種類	配合量 (質量%)	種類	配合量 (質量%)	α 値	1)
実施例	22	A	ア	5	d	1	0.31	*
	23	A	ア	5	e	1	0.51	*
	24	A	ア	5	f	1	0.49	*
	25	A	ア	5	g	1	0.54	*
	26	A	ア	5	h	1	0.17	*
	27	A	-	0	-	0	-1.34	
比較例	28	A	-	0	d	1	-0.69	

1) * 印は95%信頼限界で比較例27及び28に対して有意差があるものを示す
(信頼区間=0.27)。

【0055】

【表6】

粒状洗剤組成物の評価結果5

		洗剤種	A)成分の造粒物		水不溶性水膨潤性の有機物		風合い評価	
			種類	配合量 (質量%)	種類	配合量 (質量%)	α 値	1)
実施例	29	A	ア	5	d	1	+0.51	*
	30	B	ア	5	d	1	+0.40	*
	31	C	ア	5	d	1	-0.17	*
	32	D	ア	5	d	1	+0.46	*
	33	E	ア	5	d	1	+0.54	*
比較例	34	A	-	0	-	0	-1.06	
	35	A	-	0	d	1	-0.69	

- 1) *印は95%信頼限界で比較例34及び35に対して有意差があるものを示す
(信頼区間=0.30)。

【0056】

* * 【表7】

タブレット洗剤組成物の評価結果

		洗剤種	A)~C)成分 の造粒物		水不溶性水膨潤性の有機物		風合い評価	
			種類	配合量 (質量%)	種類	配合量 (質量%)	α 値	1)
実施例	36	A	ア	4	a	8	+0.40	*
	37	A	イ	4	a	8	+0.37	*
	38	A	ウ	4	a	8	+0.23	*
	39	A	エ	4	a	8	-0.30	*
	40	B	ア	4	a	8	+0.13	*
比較例 2)	41	A	-	0	-	0	-0.87	

- 1) *印は95%信頼限界で比較例41に対して有意差があるものを示す
(信頼区間=0.40)。
- 2) 水不溶性水膨潤性の有機物を無配合につき、圧縮成形すると崩壊しないため
打錠用混合物を用いて評価した。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4H003 AB03 AB15 AB19 AB21 AB27
AB44 AC08 BA10 BA17 BA19
DA01 EA12 EA15 EA16 EA20
EA24 EA27 EA28 EB09 EB22
EB32 EB36 EB37 EB38 EB42
EC01 EC02 EC03 EE05 FA21
FA22

Family list

1 family member for: **JP2002194391**

Derived from 1 application

[Back to JP200](#)

1 DETERGENT COMPOSITION

Inventor: NAGATA SATOSHI; SAITO JUNICHI; (+1) **Applicant:** LION CORP

EC: **IPC:** *C11D3/12; C11D3/37; C11D10/02* (+6)

Publication info: **JP2002194391 A** - 2002-07-10

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-194391

(43)Date of publication of application : 10.07.2002

(51)Int.Cl.

C11D 3/12

C11D 3/37

C11D 10/02

(21)Application number : 2000-404589

(71)Applicant : LION CORP

(22)Date of filing : 26.12.2000

(72)Inventor : NAGATA SATOSHI

SAITO JUNICHI

NANBU KOJI

(54) DETERGENT COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a detergent composition capable of imparting an excellent touch feeling even to clothes washed and used repeatedly.

SOLUTION: This detergent composition contains components selected from a surfactant, a water-insoluble and water-swelling organic material, a clay mineral, a polymeric compound having an alkylene terephthalate and/or alkylene isophthalate unit and a polyoxyalkylene unit as basic skeletons, and a silicone derivative.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A detergent composition containing at least one sort of ingredients chosen from an organic matter of a surface-active agent and water insolubility water swelling nature, and following A-C.

A) A high molecular compound C silicone derivative which makes a basic skeleton argillite and/or organic treated clay mineral B alkylene terephthalate and/or an alkylene isophthalate unit, and a polyoxyalkylene unit

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]Especially this invention relates to the constituent excellent in aesthetic property, such as clothing after wash / desiccation, about a detergent composition.

[0002]

[Description of the Prior Art]In order to improve aesthetic property, such as clothing after wash / desiccation, from the former, there are much proposals. For the purpose of giving a flexible effect to clothing etc., for example, a smectite, the example which blends argillite, such as bentonite and kaolinite, with a detergent composition is indicated (JP,57-202394,A.) JP,60-262899,A, JP,61-130398,A, JP,61-176699,A, JP,61-213298,A, JP,1-98697,A, JP,1-65199,A, There is also a proposal which gives pliability to clothing etc. with the additive agent which contains a specific cationic surface-active agent and bentonite with an organic binder (JP,01-153798,A). Although each of these was excellent in the flexible grant effect over a new article or the clothing which beginning uses, they was still insufficient to the aesthetic property improvement effect over the clothing etc. which were used considerably for a long time repeatedly washed in everyday use.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]This invention was made in view of said situation, and an object of this invention is to provide the detergent composition which can give the aesthetic property outstanding also to the clothing etc. which were washed repeatedly and used for a long time.

[0004]

[Means for Solving the Problem]Wholeheartedly, as a result of research, an organic matter of water insolubility water swelling nature found out reinforcing an effect of a specific ingredient about an aesthetic property improvement of clothing after wash / desiccation, etc., and this invention persons completed this invention. That is, this invention is a detergent composition containing at least one sort of ingredients chosen from an organic matter of a surface-active agent and water insolubility water swelling nature, and following A-C.

A) A high molecular compound C silicone derivative which makes a basic skeleton argillite and/or organic treated clay mineral B alkylene terephthalate and/or an alkylene isophthalate unit, and a polyoxyalkylene unit[0005]

[Embodiment of the Invention]Hereafter, it explains still in detail about this invention. the loadings of said surface-active agent -- ten to 60 mass % -- it is 15 to 50 mass % preferably. the loadings of the organic matter of said water insolubility water swelling nature -- 0.5 to 30 mass % -- desirable -- one to 20 mass % -- it is suitable especially if 3 - 10 mass %. the loadings of at least one sort of ingredients chosen from said A-C -- 0.1 to 30 mass % -- desirable -- one to 20 mass % -- it is suitable especially if 3 - 10 mass %. An effect may be saturated, when effect with loadings of said ingredient sufficient by said less than lower limit may not be acquired and said upper limit is exceeded.

[0006]As a surface-active agent used for this invention, an anionic surface active agent, a nonionic surface active agent, a cationic surface active agent, an ampholytic surface active

agent, etc. are mentioned. The following can be illustrated as an example of an anionic surface active agent.

(1) The linear alkylbenzenesulfonate which has an alkyl group of the carbon numbers 8-16, or its salt.

(2) The alpha olefin sulfonic acid or its salt of the carbon numbers 10-20.

(3) alpha-sulfo aliphatic alkylester expressed with the following-ization 1, or its salt.

[Formula 1]

$$R - \overset{\overset{|}{\text{S O}_3\text{Z}}}{\text{C H C O O Y}}$$

|
 S O₃ Z

(The inside of a formula, the alkyl group of the R:carbon numbers 8-20 or an alkenyl group, the alkyl group of the Y:carbon numbers 1-3 or a counter ion, Z: Express a counter ion.)

(4) Alkyl-sulfuric-acid ester or its salt of the carbon numbers 10-20.

(5) The alkyl ether sulfate ester which has the alkyl group or alkenyl group of the straight chain of the carbon numbers 10-20, or branched chain, and added an average of 0.5-8-mol ethyleneoxide, or its salt.

(6) Saturation or unsaturation fatty acid salt of the carbon numbers 10-20.

As a counter ion in the aforementioned anionic surface active agent, alkali metal salt, such as sodium and potassium, is usually preferred.

[0007]The following can be illustrated as an example of said nonionic surface active agent.

(1) Polyoxyethylene alkyl ether or polyoxyethylene alkenyl ether which has an alkyl group or an alkenyl group of a straight chain of the carbon numbers 10-20, or branched chain, and added ethyleneoxide.

(2) Polyoxyethylene polyoxypropylene alkyl ether or polyoxyethylene polyoxypropylene alkenyl ether which has an alkyl group or an alkenyl group of a straight chain of the carbon numbers 10-20, or branched chain, and added ethyleneoxide and propylene oxide.

(3) Fatty acid alkanolamide of the average carbon numbers 10-20.

(4) An alkylamine oxide of the average carbon numbers 10-20.

(5) A fatty-acid-ester type nonionic surface active agent expressed with the following-ization 2.

[Formula 2]

$$R_1 - C \begin{pmatrix} O R_2 \end{pmatrix}_n O R_3$$

||

R₁ - C (OR₂)_n OR₃

the inside of a formula, and R₁ -- the carbon numbers 5-21 -- it being the carbon numbers 2-4, and ethyleneoxide being independent, and preferably, the alkyl group of the carbon numbers 9-17 or an alkenyl group, and R₂, Or ethyleneoxide and propylene oxide mixing and adding and constituting OR₂, [desirable] R₃ -- the alkyl group of the carbon numbers 1-4 -- the alkyl group of the carbon numbers 1-2 and n show the number of average addition mols of OR₂ preferably -- the number of 5-30 -- the number of 5-20 is shown preferably.

(6) A sugar fatty-acid-ester system surface-active agent whose sugar residue is polysaccharides, such as monosaccharides, such as glucose, galactose, xylose, mannose, lixose, and arabinose, or malt sugar, xylo PIOUSU, lactose, and sucrose.

(7) Alkyl glycoside shown by the following-ization 3 [Formula 3]

$$R_1 O (R_2 O)_y (z) x$$

the residue to which z originates in the reducing sugar of the carbon numbers 5-6 among a formula, and R₁ -- an alkyl group. It is an alkenyl group, a hydroxyalkyl group, hydroxy alkylphenyl groups, or those mixtures, and the thing of 8-20 and R₂ show the alkylene group of the carbon numbers 2-4, y shows the number of 0-30, and, in x, the carbon number of an alkyl group or an alkenyl group shows the number of 1.0-1.42.

(8) Polyoxyethylene alkyl phenyl ether [0008]As an example of said cationic surface active agent,

dialkyl type quarternary ammonium salt, monoalkyl type quarternary ammonium salt, etc. are raised. Carboxy betaine, sulfobetaine, etc. are raised as said ampholytic surface active agent. The surface-active agent in this invention is usually independent, or is used combining two or more sorts.

[0009]Although an organic matter of said water insolubility water swelling nature used for this invention absorbs water and swells, it is an organic matter which does not dissolve in water, and has water absorption of 1.5 times or more of mass of this organic matter preferably. As an example of an organic matter of water insolubility water swelling nature, Internal bridge construction CMC-Na, CMC-Ca, powdered cellulose, crystalline cellulose, Bridge construction polyacrylic acid and/or its salt, sodium alginate, Chitosan, hydroxypropylcellulose, corn starch, Rice starch, potato starch or those mixtures, partial alpha-ized starch, A homopolymer and a copolymer of cellulose ether and unsaturated carboxylic acid (for example, acrylic acid, maleic acid), And a vinyl compound (for example, vinyl ether, acrylamide, and ethylene), microcrystalline cellulose, an internal bridge construction polyvinyl pyrrolidone, and sodium carboxymethyl starch which can carry out copolymerization are raised, and powdered cellulose and crystalline cellulose are preferred especially. As an example of powdered cellulose, RETTEN Mayer's ARBOCEL series, KC flocks series of Nippon Paper Industries Co., Ltd., etc. are mentioned, and the Avicel PH series of Asahi Chemical Industry Co., Ltd. and the Avicel FD series are mentioned as an example of crystalline cellulose. A 10-300-micrometer thing is still more preferably preferred in these 5-400 micrometers preferably 1-500 micrometers as fiber length. An organic matter of water insolubility water swelling nature in this invention is usually independent, or is used combining two or more sorts.

[0010]At least one sort of ingredients chosen from following A-C used by this invention are explained to details below.

A) a high molecular compound C silicone derivative which makes a basic skeleton argillite and/or organic treated clay mineral B alkylene terephthalate and/or an alkylene isophthalate unit, and a polyoxyalkylene unit -- in these, A) Argillite and an organic treated clay mineral are preferred, and especially argillite is preferred.

[0011]As an example of argillite which is said A ingredient used for this invention, mica of smectites, such as montmorillonite, beidellite, nontronite, saponite, hectorite, a sauconite, and a SUCHIBUN site, and swelling nature, etc. are raised. Other argillite, such as that such argillite has the ion of convertibility accompanied by a water molecule, and forms an organic complex between layers and having swelling ability, shows different character. In particular, it can belong to a smectite group and that in which the crystal structure takes a diocta HEDORARU type three-tiered structure or a trio KUTAHEDORARU type three-tiered structure can use it preferably. Such argillite has cleavability and is having the layer structure. Montmorillonite, nontronite, beidellite, pyrophyllite, etc. are mentioned as an example of argillite which can be preferably used by this invention, for example as argillite which takes a diocta HEDORARU type three-tiered structure. Saponite, hectorite, a SUCHIBUN site, talc, etc. are mentioned as argillite which takes a trio KUTAHEDORARU type three-tiered structure. Such argillite is not limited in particular, although there are generally both what was produced naturally, and a thing by which hydrothermal synthesis was carried out artificially. Such argillite can be especially used without restriction, if a peak originating in a spread of a layer of clay detected by 10-20 Å by X-ray analysis and a peak originating in a three-tiered structure of clay detected by 4-5 Å progress. In the case of a natural product, especially argillite Quartz, cristobalite, It is preferred that use it as purity, and a thing with many these impurities is not suitable for this invention, and may contain many impurities, such as calcite, an opal, and feldspar, and it uses 100% of thing as the best thing not less than not less than 70% still more preferably at least 60%. As argillite which can be used especially preferably, they are Na-type montmorillonite, Ca type montmorillonite, activation bentonite (Na/Ca type montmorillonite), Na-type hectorite, and Ca type hectorite.

[0012]For example as a thing containing Mon Monn Lilo Knight, as what is produced from nature among such smectites, From KUNIPAG and KUNIPAF, and an American colloid company from Kunimine Industries to a Western bond. Yellowstone from a dresser minerals company, etc. as a thing containing saponite, a bander -- building -- the veegum T and veegum HV from a shrine,

the veegum F, the veegum K, etc. -- as a thing containing hectorite, Hecta bright AW, hecta bright 200 and Benton EW, and a national lead company to maca LLOYD's etc. are marketed from an American colloid company. Synthetic smectite is also sold [various] and SWN, SAN, and a RAPORUTE industry company to RAPONAITO etc. are marketed from the ionite H and CO-OP CHEMICAL [CO., LTD.] CO., LTD. from Mizusawa Industrial Chemicals, Ltd., Ltd.

[0013]as mica of swelling nature, swelling synthetic mica ME series by CO-OP CHEMICAL [CO., LTD.] CO., LTD., sodium 4 silicon mica by Topy Industries, Ltd., Ltd. (a trade name, DP-DM, and DM -- clean), etc. are mentioned. An alkali treatment thing of an acid earth can also be used as a raw material of argillite of this invention. The pH of 1 mass % (it is hereafter called % for short) solution dispersion liquid is five to six or less, and a degree of swelling is [content of an acid earth of 10 mL(s)/2g or less, SiO₂, and aluminum₂O₃] usually a thing of SiO₂/aluminum₂O₃=6 - 10 in a mole ratio. As such a thing, Niigata Nakajo, Odo, the Kamiaka valley, an acid earth from Itoigawa, British Fuller's earth which shows character similar to these acid earths besides being a product from Yamagata Mizusawa, Kawasaki, Matsune, the Kamiaka valley, Mikawa, unripe ume, an acid earth from Kamisunami, etc., American Floride earth, German Warkel erde, etc. are mentioned. As a positive ion of convertibility which exists in an acid earth, there are sodium ion, potassium ion, magnesium ion, iron ion, etc. By carrying out alkali treatment, these acid earths can be treated like the above-mentioned argillite.

[0014]argillite -- the inside of a detergent composition -- desirable -- 0.1 to 30 mass % -- further -- desirable -- one to 20 mass % -- it contains by 3 - 10 mass % preferably especially. This quantity does not fully reveal performance by less than 0.1 mass %. On the other hand, since performance will reach saturation if 30 mass % is exceeded, it is not desirable on economy.

[0015]an organic treated clay mineral of A ingredient used by this invention -- the sun -- the intercalation of the surface-active agent containing an electrification nitrogen atom is carried out between crystal layers of argillite. In such an organic treated clay mineral, it is available in a commercial scene. moreover -- such -- between crystal layers of argillite -- the sun -- as a method of carrying out the intercalation of the surface-active agent containing an electrification nitrogen atom, for example, argillite -- underwater -- after micro-disperse and inside of this -- the sun -- a surface-active agent containing an electrification nitrogen atom, [add and] Rinsing and filtration can remove a salt which carried out the ion exchange reaction to alkali metal ion or alkaline earth metal ion which exists between crystal layers of argillite (intercalation) and which was subgenerated after **, and it can mention as what has a suitable method of drying a filter cake. What belongs to a smectite group indicated with said A argillite as argillite used here is used suitably. the sun -- as the surface-active agent containing an electrification nitrogen atom -- the inside of a molecule -- the sun -- if an electrification nitrogen atom is contained, various kinds of surface-active agents can be used extensively without restriction. As a desirable thing of such a surface-active agent, the following can be illustrated, for example.

[0016](1) On a cationic surface active agent 1 JI long chain ARUKIRUJI short chain alkyl type quarternary-ammonium-salt concrete target. A distearyldimethylbenzylammonium salt and JI hydrogenation beef tallow alkyldimethyl ammonium salt, A JI hydrogenation beef tallow alkylbenzene methylammonium salt, distearyl methylbenzyl ammonium salt, Distearyl methyl hydroxyethyl ammonium salt, distearyl methyl hydroxypropyl ammonium salt, distearyl dihydroxyethyl ammonium salt, a dioleoyl dimethylannmonium salt, JIKOKO nuts alkyldimethyl ammonium salt, etc. are mentioned. If these cations carry out a counter ion, chlorine, a bromine ion, methylsulfuric acid ion, etc. are mentioned.

[0017]2) On a mono- long chain ARUKIRUTORI short chain alkyl type quarternary-ammonium-salt concrete target. Lauryl trimethylammonium salt and stearyl trimethylammonium salt, Hydrogenation beef tallow alkyl trimethylammonium salt, a hydrogenation beef tallow alkylbenzene dimethylannmonium salt, A stearyldimethylbenzylammonium salt, stearyldimethyl hydroxyethyl ammonium salt, Stearyldimethyl hydroxypropyl ammonium salt, a stearyl trihydroxy ethylammonium salt, oleyl trimethylammonium salt, coconut alkyl trimethylammonium salt, etc. are mentioned. If these cations carry out a counter ion, chlorine, a bromine ion, methylsulfuric acid ion, etc. are mentioned.

[0018]3) On a tetra short chain alkyl type quarternary-ammonium-salt concrete target.

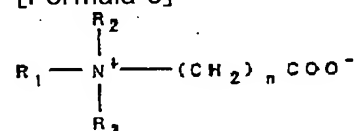
Tetramethyl ammoniumchloride, tetraethyl ammoniumchloride, A tetrabutylammonium star's picture, tetrabutylammonium hydroxide, Tetrabutylammonium hydrogen sulfate, benzyl trimethylammonium chloride, Benzyl trimethylammonium hydroxide, benzyl triethyl ammoniumchloride, a benzyl tributyl ammonium star's picture, benzyl tributyl ammoniumchloride, trimethyl phenyl ammoniumchloride, etc. are mentioned.

[0019]4) Tori long chain alkyl mono- short chain alkyl type quarternary-ammonium-salt $[R_1R_2R_3R_4N]^+$ and X^- (the inside of a formula, R_1 , R_2 , and R_3 -- usually -- a carbon number -- 12-26 -- an alkyl group of 14-18 is shown preferably.) R_4 -- usually -- a carbon number -- 1-4 -- desirable -- 1 - 2 alkyl group and benzyl -- usually -- a carbon number -- 2-4 -- a hydroxyalkyl group or a polyoxyalkylene group of 2-3 is shown preferably. X shows halogen, CH_3SO_4 , $C_2H_5SO_4$, $1/2SO_4$, OH , HSO_4 , CH_3CO_2 , or $CH_3-C_6H_4-SO_3$.

As Tori long chain alkyl mono- short chain alkyl type quarternary ammonium salt, Specifically, TORIRAURIRU methylanmmonium chloride, Triste allyl methylanmmonium chloride, Triolet ylmethyl ammoniumchloride, TORIKOKO nuts alkyl methylanmmonium chloride, etc. are mentioned.

(2) The betaines shown by a formula below the ampholytic surface active agent 1 [0020]

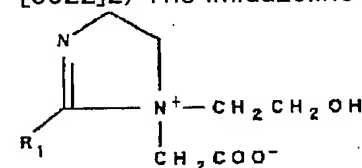
[Formula 3]



the inside of a formula, and R_1 -- usually -- a carbon number -- 12-18 -- it is an alkyl group of 12-16 preferably. R_2 and R_3 are CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , CH_2COOH , etc., respectively. n shows the integer of 1-3.

[0021]As an example of said betaines, a lauric acid amide propylbetaine, an octadecanamide ethylbetaine, etc. are mentioned.

[0022]2) The imidazoline derivatives shown by the following formulas [Formula 4]



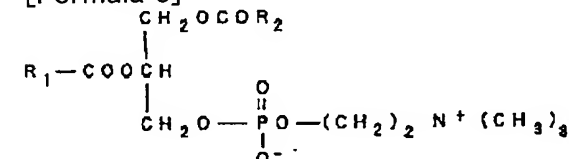
(the inside of a formula, and R_1 -- usually -- a carbon number -- 12-18 -- it is an alkyl group of 12-16 preferably.)

[0023]As an example of said imidazoline derivatives, 2-alkyl N-carboxymethyl N-hydroxyethyl imidazolinium betaine, N-palm-oil-fatty-acid acyl N-carboxyethyl N-hydroxyethyl ethylenediamine sodium, etc. are mentioned.

[0024]3) As a phosphate type phosphate type, lecithin (phosphatidylcholine) shown by the following formulas is mentioned as a desirable thing.

[0025]

[Formula 5]



(the inside of a formula, and R_1 and R_2 -- usually -- a carbon number -- 14-22 -- it is an alkyl group of 14-18 preferably.)

[0026]the sun -- if the surface-active agent containing an electrification nitrogen atom is processed at an elevated temperature, it will deteriorate. the inside of the detergent obtained

above 80 ** -- the sun -- even if the surface-active agent containing an electrification nitrogen atom exists between the crystal layers of argillite by the intercalation, it decomposes generating a cation smell and an ammonia smell, and it changes to other compounds. Therefore, a process like spray drying must avoid the method of processing above 80 ** according to a manufacturing process, for example, the slurry containing this compound, above 80 **. the above-mentioned organic treated clay mineral -- the inside of a detergent composition -- desirable -- 0.1 to 30 mass % -- further -- desirable -- one to 20 mass % -- it contains by 3 - 10 mass % preferably especially. This quantity does not fully reveal performance by less than 0.1 mass %. On the other hand, since performance will reach saturation if 30 mass % is exceeded, it is not desirable on economy.

[0027]A high molecular compound which makes a basic skeleton B alkylene terephthalate and/or an alkylene isophthalate unit which are used by this invention, and a polyoxyalkylene unit, Alkylene alkylene terephthalate and/or an alkylene isophthalate unit, and a polyoxyalkylene terephthalate unit are made into a basic unit, It is the high molecular compound which was random or polymerized with a block, and as alkylene terephthalate, ethylene terephthalate, propylene terephthalate, butylene terephthalate, and these mixtures are mentioned, and ethylene terephthalate is especially preferred. As alkylene isophthalate, ethylene isophthalate, propylene isophthalate, butylene isophthalate, and these mixtures are mentioned, and ethylene isophthalate is especially preferred. What carried out block copolymerization also of what carried out random copolymerization may be sufficient as alkylene terephthalate and alkylene isophthalate. A polyoxyethylene, polyoxypropylene, polyoxyethylene polyoxypropylene, etc. are mentioned as polyoxyalkylene. In order to raise dissolution dispersibility to water, a high molecular compound which introduced a sulfonic group in part can also be used.

[0028]Although average molecular weight in particular of said high molecular compound is not limited, a thing of 500-1,000,000 is preferred and especially a thing of 500-20,000 is preferred. A manufacturing method of said high molecular compound is indicated by various kinds of literature, a textbook, patent, etc., For example, Journal of Polymer Science, the 3rd volume, 609-630 pages (1948), A method Journal of Polymer Science, the 8th volume, 1-22 pages (1951), and given in JP,61-218699,A may be used, and it may manufacture using another method. What is marketed as trade name solvent-refined-coal-1 or TexCare4291 (made by Clariant, LTD.) can be preferably mentioned among said high molecular compounds. said high molecular compound -- the inside of a detergent composition -- desirable -- 0.1 to 30 mass % -- further -- desirable -- one to 20 mass % -- it contains by 3 - 10 mass % preferably especially. This quantity does not fully reveal performance by less than 0.1 mass %. On the other hand, since performance will reach saturation if 30 mass % is exceeded, it is not desirable on economy.

[0029]As a C silicone derivative used for this invention, polyether denaturation silicone, amino modifying silicone, and cation denaturation silicone are preferred. As an example of polyether denaturation silicone, Polon SR-Conc (product made from Shin-etsu silicone) is mentioned. said silicone derivative -- the inside of a detergent composition -- 0.1 to 30 mass % -- desirable -- one to 20 mass % -- it is suitable especially if 3 - 10 mass %. This quantity does not fully reveal performance by less than 0.1 mass %. On the other hand, since performance will reach saturation if 30 mass % is exceeded, it is not desirable on economy.

[0030]In this invention, it is preferred to blend the following builders. Inorganic matter and an organic builder are raised as a builder used for this invention. As an inorganic builder, for example Sodium carbonate, sodium bicarbonate, Sodium sulfite, sodium sesquicarbonate, a specific silicate, a crystalline layer-like specific silicate, Neutral salt, such as alkaline salts, such as an amorphous stratified specific silicate, and sodium sulfate, Orthophosphate, a pyrophosphate, tripolyphosphate, a metaphosphate, General formula: $x_1(M_2O)$, aluminum $2O_2$, $y_1(SiO_2)$, and w_1 (among a formula) (H_2O) M shows alkaline metal atoms, such as sodium and potassium, x_1 , y_1 , and w_1 , and the number of mols of each ingredient generally, x_1 -- the number of 0.7-1.5, and positive numbers in which y_1 is arbitrary as for the number of 0.8-6, and w_1 -- being shown -- crystalline aluminosilicate expressed. General formula: $x_2(M_2O)$, aluminum $2O_3$, $y_2(SiO_2)$, and w_2 (among a formula) (H_2O) M shows alkaline metal atoms, such as sodium and potassium, x_2 , and y_2 and w_2 , and the number of mols of each ingredient generally, x_2 -- the number of 0.7-1.2, and

y2 -- the number of 1.6-2.8, and w2 -- 0 or arbitrary positive numbers -- being shown -- formless aluminosilicate, and x3(N2O), aluminum2O3, y3(SiO2), z3(P2O5) and w3 which are expressed (H2O) (among a formula) M shows alkaline metal atoms, such as sodium and potassium, x3, y3, Z3, and w3, and the number of mols of each ingredient generally, x3 -- the number of 0.2-1.1, and y3 -- the number of 0.2-4.0, and z3 -- 0.001 to 0.8, and w3 -- 0 or arbitrary positive numbers -- being shown -- formless aluminosilicate etc. which are expressed are raised. In said inorganic builder, sodium carbonate, potassium carbonate, a specific silicate, a crystalline layer-like specific silicate, and sodium aluminosilicate are preferred.

[0031]As said organic builder, for example A nitrilotriacetic acid salt, an ethylene-diamine-tetraacetic acid salt, beta-ARANINJI acetate, aspartic acid diacetate, methyl GURISHINJI acetate, Aminocarboxylate, such as iminodisuccinate : SERINJI acetate, hydroxyiminodisuccinate, Hydroxy aminocarboxylate, such as hydroxyethyl ethylenediamine triacetate and a dihydroxyethyl glycine salt; Hydroxyacetate, Hydroxycarboxylic acid salts, such as a tartrate, citrate, and gluconate; A pyromellitic acid salt, Cyclocarboxylate, such as benzo polycarboxylic acid salt and a cyclopentane tetracarboxylic acid salt; Carboxymethyl tart RONEO, Carboxymethyloxy succinate, oxydi succinate, and tartaric acid mono- **** Ether carboxylate; polyacrylic acid, such as disuccinate, An acrylic acid-allyl alcohol copolymer, a water-soluble acrylic acid-maleic acid copolymer, A polymer or copolymers, such as acrylic acid polymers, such as a hydroxy acrylic acid polymer and a polysaccharide-acrylic acid copolymer, and copolymer; maleic acid, itaconic acid, fumaric acid, tetramethylen 1,2-dicarboxylic acid, succinic acid, and aspartic acid; Starch, cellulose, Polysaccharide, such as polysaccharide oxides, such as amylose and pectin, and carboxymethyl cellulose; non-dissociating high molecular compounds, such as a polyethylene glycol, polyvinyl alcohol, and a polyvinyl pyrrolidone, etc. are raised. In these organic builders, citrate, aminocarboxylate, polyacrylate, and water-soluble acrylic acid-maleic acid copolymer ** is preferred. Said builder is independent, or mixes two or more sorts, and is usually used. As for said builder's quantity, it is desirable five to 60 mass % and to blend 10-50 mass % So that it may be contained especially preferably preferably [in order to give sufficient detergency] in a detergent composition.

[0032]The following ingredients usually blended with a detergent besides said combination ingredient can be blended with a detergent composition of this invention.

- (1) As a fluorescence agent, they are a bis(triazinylamino)stilbene disulfonate derivative, a bis(sulfo styryl)biphenyl salt [Tinopal CBS-X], etc.
- (2) As an enzyme, they are lipase, protease, cellulase, amylase, etc.
- (3) As a bleach, they are percarbonate, a perboric acid salt, etc.
- (4) As a bleaching activator, they are the alkanoloxo benzenesulfonic acid / salt of the carbon numbers 11-19, alkanoloxo benzoic acid / salt of the carbon numbers 8-19, etc.
- (5) As a surface modifier, they are dust coal acid calcium, fines zeolite, granulation zeolite, a polyethylene glycol, etc.
- (6) As an anti-redeposition agent, they are cellulose, such as carboxymethyl cellulose, etc.
- (7) As a porosity oil absorbent agent, they are an amorphous silicic anhydride, a calcium silicate, etc.
- (8) As an oil gelling agent, they are 12-hydroxystearic acid, metallic soap, etc.
- (9) As a reducing agent, they are sodium sulfite, potassium sulfite, etc.
- (10) As a rinse agent, it is silicone oil etc.
- (11) Perfume, for example, a perfume composition given in the application-for-patent No. 346626 [2000 to] gazette etc.

[0033]Although a pharmaceutical form of a detergent composition is not limited, in this invention preferably, They are a constituent fabricated to specific shape of a grain, a tablet, a briquette, etc., a separate-packaging setup-of-tooling product which carried out individual packing of the granulated detergent of the amount used to a water-soluble film thru/or a sheet once, or the sheet shaped constituent which fabricated the shape of dough, and a granular constituent by a polymer base.

[0034]in this invention -- a case of a granular detergent composition -- bulk density -- 0.3 - 1.2

g/cm^3 -- desirable -- $0.6-1.2\text{g/cm}^3$ -- it is suitable especially if $0.7 - 1 \text{ g/cm}^3$. 100-3000 micrometers, 200-2000 micrometers, if particle diameter is made into the range of 300-1500 micrometers, it is preferred especially preferably. 200-1500 micrometers, 300-1200 micrometers, if mean particle diameter shall be 350-1000 micrometers, it is preferred especially preferably. A granular detergent composition can be manufactured by methods, such as a kneading piston granulation method, a kneading crushing granulation method, a rolling granulation method, and an agitation granulation method.

[0035]Sheet-shaped detergent compositions are one side of a detergent composition of a thin layer, and a thing which becomes both sides from a water-soluble base preferably. Although the shape of dough and granular any may be sufficient as a detergent composition of this thin layer, it is dough-like preferably. Thickness of a sheet shall be 0.1-4 mm preferably 0.05-5 mm. When two or more sheet-shaped constituents are laminated, for example as thickness is less than 0.05 mm, and a container is filled up, it becomes difficult to pick out one sheet-shaped constituent at a time from a container. If 5 mm is surpassed, it is inconvenient when tearing and using a sheet-shaped constituent, in order to adjust the amount used. Using a multi stage roll, a sheet shaped constituent mixes ****, and polymers and an ingredient which are continuously fabricated to a sheet shaped and in which a method and shaping are possible with a water soluble polymer film, and can manufacture a dough-like constituent by a method of fabricating to a sheet shaped, etc., for example.

[0036]As a water-soluble base, a laminated base body of a nonwoven fabric or textile fabrics which consists of a water soluble film and water soluble polymer textiles, a nonwoven fabric which consists of a water soluble film and water soluble polymer textiles, or textile fabrics is preferred. As an example of material, polyvinyl alcohol, a polyvinyl pyrrolidone, Pullulan, polyacrylamide, polyacrylic acid, polymethacrylic acid, Polyitaconic acid, polyethylene oxide, polyvinyl methyleneether, Xanthan gum, guar gum, collagen, carboxymethyl cellulose, Hydroxypropylcellulose, hydroxyethyl cellulose, methyl cellulose, carboxyethyl cellulose, hydroxypropylmethylcellulose, sodium polyacrylate, starch, agar, casein, etc. are illustrated. Such materials may be used by an one-sort independent, and may use two or more sorts together. Polyvinyl alcohol which denaturalized especially with polyvinyl alcohol or maleic acid, and itaconic acid is preferred. 0.005-1 mm, 0.01-0.1 mm, if thickness of a water-soluble base shall be 0.01-0.05 mm, it is preferred especially preferably.

[0037]A tablet detergent composition can be manufactured by carrying out compression molding to the aforementioned granular detergent composition with a tableting machine after mixing disintegrator. As bulk density of a tablet detergent composition, it is $1.2 - 1.4 \text{ g/mL}$ still more preferably 1.0 to 1.5 g/mL preferably 0.9 to 1.6 g/mL .

[0038]A packaged type detergent composition which includes granulated detergent carries out individual packing of the granular detergent composition obtained by an aforementioned method to a water-soluble film thru/or sheets, such as polyvinyl alcohol, anion denaturation polyvinyl alcohol, and carboxymethyl cellulose. For example, a packed body given in JP,5-9900,A can use it conveniently.

[0039]

[Effect of the Invention]According to this invention, the aesthetic property outstanding also to the clothing etc. which were washed and used for a long time can be given.

[0040]Next, this invention is not limited by these examples although an example explains this invention in detail.

[Example](i) Preparation of a granular detergent composition [Manufacturing method I] (The detergent kind A, B, and D, a manufacturing method of E)

The nonionic surface active agent among the detergent compositions shown in the after-mentioned table 1, and some zeolite (granulation A type zeolite and fines A type zeolite). The detergent aqueous slurry of solid content 40 mass % was prepared using each ingredient except said A - the granulation thing of C ingredient, an enzyme, perfume, coloring matter, sodium percarbonate, and a bleaching activator granulation thing, spray drying of this slurry was carried out at the temperature of 230 ** using the counterflow type spray drying tower, and the dried

powder of moisture 3 mass % was obtained. The zeolite for detergent aqueous slurry used fines A type zeolite (the siluton B, Mizusawa chemicals). It put into the tandem-drum-arrangement continuation kneader (Kurimoto make and KRC kneader #2 type) who kept this warm at 40 ** with a nonionic surface active agent and the water for moisture control, and kneading food was obtained. Then, this kneading food was extruded, it shredded to the die shape of a 1-2-cm angle, and crushing granulation was carried out with granulation A type zeolite (mean particle diameter of 200 micrometers: made by KOSUMO) 4 mass %. The opening diameter screen of 2 mm was used for the crusher (the product made from Okada elaborate, speed mill ND-10 type) at the number of rotations of 1500 rpm. After carrying out the coat of the fines A type zeolite (siluton B, Mizusawa chemicals) 2 mass % to the obtained crushing granulation thing and spraying coloring matter, it adjusted so that mean particle diameter might be set to 500 micrometers, and the particles containing a surface-active agent and a water insolubility water swelling organic matter were prepared. To this, sodium percarbonate, the bleaching activator granulation thing prepared according to the following and said A - the granulation thing of C ingredient and also an enzyme, coloring matter, and perfume were mixed, and the granular detergent composition A, B, and D and E were obtained to it. Among water insolubility water swelling organic matters, about the powdered cellulose "ARBOCEL TF30HG" (RETTEN Mayer) of a, it mixed with the enzyme etc. without blending with detergent aqueous slurry.

[0041][Manufacturing method II] (Manufacturing method of the detergent kind C)

The nonionic surface active agent among the detergent compositions shown in the after-mentioned table 1, and some zeolite. Each ingredient except said A - the granulation thing of C ingredient, an enzyme, perfume, and coloring matter was supplied to the REDIGE mixer (Matsuzaka Research Institute type M-20), and churning of a principal axis (200 rpm) and a chopper (6000 rpm) was started. The nonionic surface active agent of the quantity shown in Table 1 was thrown into it, and it corned until it became the mean particle diameter of 500 micrometers. Then, the coat of the zeolite 5 mass % was carried out, after mixing the granulation thing of the bleaching activator granulation thing further prepared according to an enzyme and the following and said A - C ingredient, coloring matter and perfume were sprayed and the granular Nonion detergent composition C was obtained. Zeolite used fines A type zeolite (the siluton B, Mizusawa chemicals).

[0042](ii) To the preparation Hosokawa Micron CORP. make extruding OMIKKUSU EM-6 type of a bleaching activator granulation thing. It supplies, after mixing 4-decanoyloxy benzoic acid and polyethylene-glycol (PEG) #6000 which are bleaching activators, and C14 alpha-olefin sulfone sodium powder article so that it may be set to 70/25/5 with a mass ratio, The path obtained the extrusion article of the shape of a noodle of 0.8 mmphi by carrying out kneading extrusion. This extrusion article (60 **) with Hosokawa Micron CORP. make fitzmill DKA-3 type. It introduced from the same direction as introducing a kneading extrusion granulation article, and as an auxiliary agent, fines A type zeolite (siluton B, Mizusawa chemicals) 5 mass % was supplied similarly, was ground, and the bleaching activator granulation thing particle with a mean particle diameter of 700 micrometers was obtained.

[0043](iii) As opposed to the argillite or the organic treated clay mineral which is a preparation A ingredient of the preparation (1) A argillite granulation thing of the granulation thing of said A - C ingredient, and an organic treated clay mineral granulation thing, The mixture mixed using the rotating drum while adding the opposite argillite 10 - the magnesium sulfate solution of 50 mass % (at this time.) the quantity of magnesium sulfate after mixing becomes 3 mass [for argillite] % -- as -- adjusting -- the path obtained the extrusion article of the shape of a noodle of 0.8 mmphi by carrying out kneading extrusion with the Hosokawa Micron CORP. make extruding OMIKKUSU EM-6 type. This extrusion article is dried with a dryer until moisture is balancing at 105 **. Subsequently, with Hosokawa Micron CORP. make fitzmill DKA-3 type, it introduces from the same direction as introducing a kneading extrusion granulation article, As an auxiliary agent, fines A type zeolite (siluton B, Mizusawa chemicals) 5 mass % was supplied similarly, was ground, and an argillite granulation thing particle with a mean particle diameter of 700 micrometers or organic treated clay mineral granulation thing particles were obtained.

(2) In preparation of the bleaching activator granulation thing of the preparation aforementioned

(ii) of the granulation thing of B ingredient, except having transposed to solvent-refined-coal1 (Clariant) which warmed and fused 4-decanoyloxy benzoic acid at 70 °C beforehand, it corned in the similar way and the solvent-refined-coal1 granulation thing particle with a mean particle diameter of 700 micrometers was obtained.

(3) In preparation of the bleaching activator granulation thing of the preparation aforementioned (ii) of the granulation thing of C ingredient, except having transposed 4-decanoyloxy benzoic acid to Polon SR-Conc (Shin-etsu silicone), it corned in the similar way and the silicone derivative granulation thing particle with a mean particle diameter of 700 micrometers was obtained.

[0044](iv) The inside of the detergent composition shown in the preparation table 1 of the preparing method (1) tablet of a tablet detergent composition, A nonionic surface active agent and some zeolite (granulation A type zeolite; fines A type zeolite for coats). Said A - the granulation thing of C ingredient, the organic matter of water insolubility water swelling nature, sodium percarbonate, The detergent slurry of solid content 40 mass % was prepared using each ingredient except a bleaching activator granulation thing, an enzyme, perfume, and coloring matter, spray drying of this slurry was carried out on 230 °C conditions using the counterflow type spray drying tower, and the dried powder of moisture 3 mass % was obtained. The zeolite for detergent slurry used fines A type zeolite (the siluton B, Mizusawa chemicals). It put into the tandem-drum-arrangement continuation kneader (Kurimoto make and KRC kneader #2 type) who kept this warm at 40 °C with the nonionic surface active agent shown in Table 1, and the water for moisture control, and kneading food was obtained. Then, this kneading food was shredded to the die shape of a 1-2-cm angle with the extruder, and it ground with granulation A type zeolite 3 mass % (mean particle diameter of 200 micrometers: made by KOSUMO). The opening diameter screen of 2 mm was used for the grinder (the product made from Okada elaborate, speed mill ND-10 type) at the number of rotations of 1000 rpm. The coat of the obtained granulation was carried out by fines A type zeolite (siluton B, Mizusawa chemicals) 1 mass %, and after it sprayed coloring matter, if needed, it used the screen, adjusted the particle size before tableting, and obtained detergent granulation. Before tableting any sample, fines of 400 micrometers or less were adjusted to 5 mass %. The mean particle diameter of the obtained detergent granulation was about 900 micrometers.

[0045]then, fines [after mixing an enzyme with detergent granulation and spraying perfume] A type zeolite (the siluton B.) Mizusawa chemicals 1 mass %, A - the granulation thing of C ingredient (loadings are indicated to Tables 2-7), When required [/ respectively] so that it might become Arbocel TF30HG(RETTEK Mayer) 8 mass % which is an organic matter of water insolubility water swelling nature, sodium percarbonate and a bleaching activator granulation thing could be added further, were mixed, and the mixture for tableting (mixed granule child) was obtained. the mixture 35g for tableting -- a tableting metallic mold (plane shape: -- a round shape.) 44 mm in diameter shape [of the side]: -- it put into flat tip ***** and tableted at the temperature of 25 °C of the mixture for tableting with the single-engined tableting machine (N60E: -- Okada -- elaborate), and compression molding of the tableting preassure was adjusted and carried out so that the tablet intensity immediately after shaping might be set to 50N in the following valuation method. The intensity of the obtained tablet was checked in accordance with the measuring method of the intensity of the following tablet. When the decay time of the tablet was measured about Examples 36-40, all were as good as 20 or less seconds.

[0046](2) covering the tablet prepared with the measuring method described method of tablet intensity over a tablet strength meter (TD-50: -- Okada -- elaborate), and moving a pressing arm at the speed of 20 mm/m -- the diametral direction of a tablet -- power -- in addition, the maximum stress until it collapses was made into tablet intensity.

[0047](3) the glass beaker of 1 l. of measuring methods of the decay time of a tablet -- 5 °C water -- put in about 800 mL(s), put in calmly underwater the tablet put on the small net of 1 cm of openings, and maintain at a 2-3-cm-deep position from the water surface. Time taken to collapse after soaking a tablet in water, and to fall from a net thoroughly was made into decay time, and less than 30 seconds was judged that collapsibility is good.

[0048](v) 3 kg of cotton towels of aesthetic property evaluation test method marketing of clothing etc. using 35 g of commercial high bulk density particulate detergent (top made from

Lion) with an automatic washing machine beloved wife item F60K1 type (made by Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.) standard course. In order to reproduce the aesthetic property of the towel used for a long time by which dried after washing repeatedly twice with tap water (hardness of about 3 degrees DH) with a water temperature of 50 **, then repetition wash was carried out, it dried, after repeating washing in cold water 50 times with about 25 ** tap water with a standard course similarly, and was considered as the examination cloth. The granular detergent composition 35g or 1 dose (35g) of tablet detergent composition of this invention which shows 3 kg of the above-mentioned examination cloths in Table 1 is used, It was made to fully dry after washing and at 25 ** and 65%RH with tap water (water temperature of about 25 **, hardness of about 3 degrees DH) with an automatic washing machine beloved wife item F60K1 type (made by Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.) standard course, and was considered as the towel for evaluation. By the judgment by ten persons' special panelist, the aesthetic property of the towel for evaluation was measured in accordance with the method indicated in the 300-309th pages of the "organoleptic test handbook in industry" (volume for Union of Japanese Scientists and Engineers organoleptic test committees, *****, 1963). With the pair comparison method of SHIEFFE (Scheffe), if a difference is between the aesthetic property of the towel of a couple washed with two kinds of detergents which should be compared clearly, Zero point will be given to both, if +one -one point is given, respectively and there is no difference, when -2 point is given to +two points and the towel of the method of ***** and the towel of **** or how to twist has a difference a little. In this way, the obtained allocation of marks was statistically processed using the computer, and the relative ranking of aesthetic property of dominance was given. A result is shown in Table 2 - 7.

[0049]< use raw material >LAS-K: C10 - 13 linear-alkylbenzenesulfonate potassium LAS-Na: C10 - 13 linear-alkylbenzenesulfonate sodium AOS-K: C14 - 18 alpha-olefin potassium sulfonate alpha-SF-Na: C14 - 16 alpha-sulfo fatty acid methyl ester sodium AS-. 10 mol of 25 mol of Na: C12 - 14 sodium-alkylsulfate Nonion A: ethyleneoxide adduct Nonion [of Di Adol 13 (Mitsubishi Chemical)] B: ethyleneoxide adduct Nonion C of Di Adol 13 (Mitsubishi Chemical) : Di Adol 13. 15 mol of ethyleneoxide adduct soap [of (Mitsubishi Chemical)]: -- C12 - 18 fatty-acid sodium zeolite: -- 4A type zeolite polymers builder: -- sodium salt [of acrylic acid/maleic acid copolymer] (water solubility), and trade name SOKARANCP7 (BASF)
potassium carbonate: -- reagent grade sodium carbonate: -- light soda ash (Asahi Glass)
specific silicate: -- JIS No. 1 specific silicate sodium sulfite: -- reagent grade amorphous silica: -- TOKUSHIRUN (Tokuyama Soda)

Fluorescent brightener A: Tinopal CBS-X (Tiba Specialty Chemicals)

Fluorescent brightener B: Tinopal AMS-GX (Tiba Specialty Chemicals)

Enzyme A: Can NAZE 12T (Novo Nordisk)

Enzyme B: RIPORAZE Ultra 50T (Novo Nordisk)

Enzyme C: EBARAZE 8T (Novo Nordisk)

Sodium percarbonate: SPC-D (Mitsubishi Gas Chemical)

bleaching activator granulation thing: -- bleaching activator granulation hunt matter: shown in preparation of said (ii) bleaching activator granulation thing -- ultramarine (Dainichiseika Colour & Chemicals Mfg.)

Perfume composition A: The perfume composition B perfume composition C given in Tables 11-18 of the perfume composition A perfume composition B: application-for-patent No. 346626 [2000 to] gazette given in Tables 11-18 of the application-for-patent No. 346626 [2000 to] gazette : Given in Tables 11-18 of application-for-patent No. 346626 [2000 to] gazette perfume composition C perfume composition D: given in Tables 11-18 of application-for-patent No. 346626 [2000 to] gazette perfume composition DA ingredient: -- A: -- KUMIPIAF (Kunimine Industries)

b. Organic treated clay mineral "new ESUBEND" (Hojun Yoko)

B) Ingredient U : solvent-refined-coal1 (Clariant)

C) Ingredient E : P olon SR-Conc (Shin-etsu silicone)

Organic matter of water insolubility water swelling nature;

a: Powdered cellulose "ARBOCEL TF30HG" (RETTEN Mayer)

- b: Powdered cellulose "KC flocks 400G" (Nippon Paper Industries)
 c: Powdered cellulose "ARBOCEL BE600/30" (RETTEN Mayer)
 d: Powdered cellulose "ARBOCEL FD600/30" (RETTEN Mayer)
 e: Powdered cellulose "ARBOCEL BE00" (RETTEN Mayer)
 f: Powdered cellulose "ARBOCEL BC200" (RETTEN Mayer)
 g: Powdered cellulose "ARBOCEL PWC500" (RETTEN Mayer)
 h: Crystalline cellulose "Avicel PH-101" (Asahi Chemical Industry)

[0050]

[Table 1]

洗剤組成：合計 100 質量%

成分	洗剤種	A	B	C	D	E
L A S - K		1 6	1 5	—	—	8
L A S - N a		—	—	—	2 2	—
A O S - K		1 3	1 1	—	—	1
α -S F - N a		1	1	—	—	1 1
A S - N a		—	—	—	4	—
ノニオン A		4	3	—	—	—
ノニオン B		—	—	2 5	7	4
ノニオン C		—	—	—	—	—
石鹼		1	1	1	4	8
ゼオライト		1 8	1 9	2 5	2 2	1 5
炭酸カリウム		1 1	1 0	—	—	1 0
珪酸ナトリウム		3	4	—	4	4
炭酸ナトリウム		残部	残部	残部	残部	残部
非晶質シリカ		—	—	4	—	—
高分子ビルダー		1	—	—	2	4
亜硫酸ナトリウム		1	—	1	1	1
蛍光増白剤 A		0 . 1	0 . 1	0 . 1	0 . 1	0 . 1
蛍光増白剤 B		0 . 1	0 . 1	0 . 1	0 . 1	0 . 1
過炭酸ナトリウム		—	4	—	3	—
漂白活性化剤造粒物		—	2	—	1	—
酵素 A		0 . 5	—	0 . 5	—	—
酵素 B		0 . 1	0 . 1	0 . 1	—	0 . 1
酵素 C		—	0 . 5	—	0 . 6	0 . 5
香料組成物 A		—	—	0 . 2	—	—
香料組成物 B		0 . 2	—	—	—	—
香料組成物 C		—	0 . 2	—	—	0 . 2
香料組成物 D		—	—	—	0 . 2	—
色素		0 . 0 2	0 . 0 2	0 . 0 2	0 . 0 2	0 . 0 2
水分		9	8	7	8	8
A) ~ C) 成分の造粒物		物質及び含有量は表 2 ~ 表 7 を参照				
水不溶性水膨潤性の有機物		物質及び含有量は表 2 ~ 表 7 を参照				

[0051]

[Table 2]

粒状洗剤組成物の評価結果 1

		洗 剤 種	A) 成分の造粒物		水不溶性水膨潤性の有機物		風 合 い 評 価	
			種 類	配 合 量 (質 量 %)	種 類	配 合 量 (質 量 %)	α 値	1)
実 施 例	1	A	ア	5	a	1	-0.09	*
	2	A	ア	5	a	5	+0.37	*
	3	A	ア	5	a	7	+0.54	*
	4	A	ア	5	a	10	+0.66	*
	5	A	ア	10	a	5	+0.63	*
比 較 例	6	A	-	0	-	0	-1.43	
	7	A	ア	5	-	0	-0.69	

1) * 印は 95% 信頼限界で比較例 6 及び 7 に対して有意差があるものを示す

(信頼区間 = 0.36)。

[0052]

[Table 3]

粒状洗剤組成物の評価結果 2

		洗剤種	A)成分の造粒物		水不溶性水膨潤性の有機物		風合い評価	
			種類	配合量 (質量%)	種類	配合量 (質量%)	α 値	1)
実施例	8	A	ア	3	a	3	+0.03	*
	9	A	ア	7	a	3	+0.37	*
	10	A	ア	10	a	3	+0.51	*
	11	A	ア	10	a	7	+0.63	*
	12	A	ア	10	a	10	+0.63	*
比較例	13	A	-	0	-	0	-1.54	
	14	A	-	0	a	5	-0.63	

1) * 印は 95% 信頼限界で比較例 13 及び 14 に対して有意差があるものを示す
(信頼区間 = 0.38)。

[0053]

[Table 4]

粒状洗剤組成物の評価結果 3

		洗剤種	A) ~ C) 成分 の造粒物		水不溶性水膨潤性の有機物		風合い評価	
			種類	配合量 (質量%)	種類	配合量 (質量%)	α 値	1)
実施例	15	A	ア	5	b	1	+0.43	*
	16	A	イ	5	b	1	+0.43	*
	17	A	ウ	5	b	1	+0.20	*
	18	A	エ	5	b	1	+0.06	*
	19	B	イ	5	c	1	+0.43	*
比較例	20	B	-	0	-	0	-1.03	
	21	B	-	0	c	1	-0.51	

1) * 印は 95% 信頼限界で比較例 20 及び 21 に対して有意差があるものを示す
(信頼区間 = 0.52)。

[0054]

[Table 5]

粒状洗剤組成物の評価結果 4

		洗剤種	A)成分の造粒物		水不溶性水膨潤性の有機物		風合い評価	
			種類	配合量 (質量%)	種類	配合量 (質量%)	α 値	1)
実施例	22	A	ア	5	d	1	0.31	*
	23	A	ア	5	e	1	0.51	*
	24	A	ア	5	f	1	0.49	*
	25	A	ア	5	g	1	0.54	*
	26	A	ア	5	h	1	0.17	*
比較例	27	A	-	0	-	0	-1.34	
	28	A	-	0	d	1	-0.69	

1) * 印は 95% 信頼限界で比較例 27 及び 28 に対して有意差があるものを示す
(信頼区間 = 0.27)。

[0055]

[Table 6]

粒状洗剤組成物の評価結果 5

		洗剤種	A) 成分の造粒物		水不溶性水膨潤性の有機物		風合い評価	
			種類	配合量 (質量%)	種類	配合量 (質量%)	α 値	1)
実施例	29	A	ア	5	d	1	+0.51	*
	30	B	ア	5	d	1	+0.40	*
	31	C	ア	5	d	1	-0.17	*
	32	D	ア	5	d	1	+0.46	*
	33	E	ア	5	d	1	+0.54	*
比較例	34	A	-	0	-	0	-1.06	
	35	A	-	0	d	1	-0.69	

1) *印は95%信頼限界で比較例34及び35に対して有意差があるものを示す

(信頼区間 = 0.30)。

[0056]

[Table 7]

タブレット洗剤組成物の評価結果

		洗剤種	A)~C) 成分の造粒物		水不溶性水膨潤性の有機物		風合い評価	
			種類	配合量 (質量%)	種類	配合量 (質量%)	α 値	1)
実施例	36	A	ア	4	a	8	+0.40	*
	37	A	イ	4	a	8	+0.37	*
	38	A	ウ	4	a	8	+0.23	*
	39	A	エ	4	a	8	-0.30	*
	40	B	ア	4	a	8	+0.13	*
比較例 2)	41	A	-	0	-	0	-0.87	

1) *印は95%信頼限界で比較例41に対して有意差があるものを示す

(信頼区間 = 0.40)。

2) 水不溶性水膨潤性の有機物を無配合につき、圧縮成形すると崩壊しないため

打錠用混合物を用いて評価した。

[Translation done.]